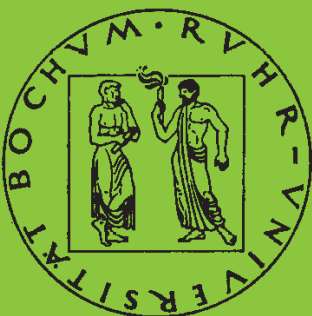


Mitteilungen aus dem Institut für Mechanik

Markus Böhl

**Numerische Simulation von
Polymernetzwerken mit Hilfe der
Finite-Elemente-Methode**

Heft Nr. 135



RUHR-UNIVERSITÄT BOCHUM

Institut für Mechanik
Ruhr-Universität Bochum

Markus Böl

Numerische Simulation von Polymernetzwerken
mit Hilfe der Finite-Elemente-Methode

Mitteilungen aus dem Institut für Mechanik Nr. 135

Herausgeber:
Institut für Mechanik
Ruhr-Universität Bochum
D-44780 Bochum

ISBN 3-935892-10-1

Dieses Werk ist urheberrechtlich geschützt. Die dadurch begründeten Rechte, insbesondere die der Übersetzung, des Nachdrucks, des Vortrags, der Entnahme von Abbildungen und Tabellen, der Funksendung, der Mikroverfilmung oder der Vervielfältigung auf anderen Wegen und der Speicherung in Datenverarbeitungsanlagen, bleiben, auch bei nur auszugsweiser Verwertung, vorbehalten. Eine Vervielfältigung dieses Werkes oder von Teilen dieses Werkes ist zulässig. Sie ist grundsätzlich vergütungspflichtig. Zuwiderhandlungen unterliegen den Strafbestimmungen des Urheberrechtsgesetzes.

©2005 Institut für Mechanik der Ruhr-Universität Bochum
Printed in Germany

Zusammenfassung

In dieser Arbeit werden Finite-Elemente-Simulationen basierend auf der Mikrostruktur von Polymeren benutzt, um materielle sowie geometrische Informationen von der Mikroebene auf die Makroebene zu transferieren. Die Mikrostruktur polymerer Materialien ist durch kettenartige Makromoleküle gekennzeichnet, die an bestimmten Stellen miteinander verbunden sind. Auf diese Weise entstehen dreidimensionale Netzwerke. Um das Deformationsverhalten solcher Netzwerke zu beschreiben, wird häufig auf die so genannte statistische Mechanik zurückgegriffen. Ein weiterer, traditioneller Ansatz zur Beschreibung polymerer Materialien basiert auf der Kontinuumsmechanik. Die so entwickelten kontinuumsbasierten Modelle sind in der Hinsicht beschränkt, dass sie beispielsweise nicht in der Lage sind, nichtaffines Materialverhalten oder unregelmäßige Kettenanordnungen zu berücksichtigen. Aus diesem Grund wird in dieser Arbeit eine Methode, basierend auf der statistischen Mechanik, vorgestellt, die es ermöglicht, nichtaffines Materialverhalten, willkürliche Kettenverteilung sowie das Reißen und das Wiederverbinden einzelner Ketten eines Polymernetzwerkes zu berücksichtigen.

Grundprinzip dieses Ansatzes ist eine so genannte Einheitszelle, mit der es möglich ist, Polymerstrukturen, wie beispielsweise Schutzdichtungen, zu diskretisieren. Eine Einheitszelle besteht aus einem finiten Tetraederelement, auf dessen sechs Kanten sich jeweils ein Stabelement befindet. In jedem dieser Stabelemente ist das mikromechanische Materialverhalten eines Kettenbündels implementiert. Somit repräsentiert jede Einheitszelle das mikromechanische Materialverhalten an einem bestimmten Punkt im gesamten Netzwerk. Dieser Ansatz erlaubt es, das Materialverhalten eines *ungefüllten* Polymers zu beschreiben. Vergleiche mit Experimenten zeigen, dass es mit dem hier vorgestellten Ansatz möglich ist, das makromechanische Materialverhalten von Polymernetzwerken in zufriedenstellender Weise wiederzugeben.

Es ist seit vielen Jahren bekannt, dass schon kleine Mengen von partikelähnlichen Füllstoffen, wie beispielsweise Ruß, die einem Matrixmaterial hinzugegeben werden, das Materialverhalten des gesamten Gemisches erheblich beeinflussen. Um mit dem hier vorgestellten Ansatz auch *gefüllte* Polymere simulieren zu können, werden in dem zuvor beschriebe-

nen Matrixmaterial kleine Füllpartikel in Form von Tetraederelementen eingefügt. Jedes dieser Tetraederelemente weist das Materialverhalten eines einzelnen Füllstoffpartikels auf und beeinflussen somit das Materialverhalten des gesamten Gemisches.

Unter zyklischer Belastung zeigen polymere Materialien oft so genannte Spannungsentfestigungseffekte. Einer der bekanntesten Effekte ist der *Mullins-Effekt*. Der Mullins-Effekt wird als Konsequenz aus dem Reißen bzw. dem Wiederverbinden von Ketten angesehen. Interaktionen zwischen Füllstoff und Matrixmaterial sowie zwischen Füllstoff und Füllstoff haben großen Einfluss auf diesen Effekt. In dieser Arbeit wird der Mullins-Effekt unter Berücksichtigung der während einer Deformation auftretenden mikromechanischen Prozesse in den zuvor beschriebenen Ansatz implementiert. Vergleiche mit Experimenten zeigen, dass das so erweiterte Modell zufriedenstellende Ergebnisse, besonders für große Deformationen, liefert.

Die hier vorgestellte Methode eröffnet die Möglichkeit, den Einfluss der Mikrostruktur auf das makromechanische Verhalten zu studieren. Diese Art von Informationen sind besonders für die Polymerindustrie von Interesse.

Schlagwörter: statistische Mechanik, Polymernetzwerk, Mullins-Effekt, Spannungsentfestigung, Inkompressibilität, nichtlineare Elastizität, selektiv reduzierte Integration

Abstract

In this work finite element simulations are conducted based on the micro structure of polymers in order to transfer the information of the micro level to the macro level. The micro structure of polymers is characterised by chain-like macromolecules linked together at certain points. In this way an irregular three-dimensional network is formed. Many authors use the tool of statistical mechanics to describe the deformation behaviour of the entire network. Most of these concepts can be reformulated as traditional continuum mechanical formulations. They are, however, partially restricted to affine deformation, regular chain arrangements and purely elastic material behaviour. For this reason, in the present contribution we propose a new finite element-based simulation method for polymer networks which enables us to include non-affinity and arbitrary chain configurations as well as chain breakage and reconnection.

The polymer structure to be investigated, e.g. a rubber boot or a seal, is discretised by means of so-called unit cells. One truss element which models the force-stretch behaviour of a bundle of polymer chains is attached to each edge of a tetrahedral element. Each of these tetrahedral unit cells represents the micro mechanical material behaviour at a certain point of the network. By using this approach it is possible to simulate material behaviour of *unfilled* polymers. Comparisons with different types of experiments have shown that the proposed approach is able to reproduce the deformation of such materials in an excellent manner.

It has been known for many years that adding amounts of fine particular fillers, such as carbon black, to a polymer can significantly improve the stiffness and the strength of the compound. Many authors produced significant contributions trying to understand and model how the filler particles influence the stiffness of the material. To calculate systems consisting of *filled* materials, in the above described matrix material fine particular fillers in form of finite elements are included to take care of the increase of the stiffness and the strength of the composite material.

One particular characteristic of rubber-like materials is the stress-softening phenomenon,

IV

commonly known as the *Mullins effect* that occurs in rubber-like materials during cyclic loading. The Mullins effect is considered to be a consequence of the breakage and reconnection of chains inside the material. Both filler-matrix and filler-filler interactions are involved in this phenomenon. Many models have been developed to simulate this material behaviour. In the present contribution this softening effect is analysed from the physical point of view. Direct comparisons with experimental data suggest that the new approach generates satisfying predictions, particularly for large stretch deformations.

The proposed method provides the possibility to observe how changes at the microscopic level influence the macroscopic material behaviour. Such information is especially valuable for the polymer industry.

Keywords: statistical mechanics, polymer network, Mullins effect, stress-softening, (near-)incompressibility, non-linear elasticity, selective reduced integration

Vorwort

Die vorliegende Arbeit entstand während meiner Tätigkeit als wissenschaftlicher Mitarbeiter am Institut für Mechanik der Ruhr-Universität Bochum.

Der Hauptreferentin, Frau Prof. Dr.-Ing. Stefanie Reese danke ich ganz besonders für ihre fachkundige und wissenschaftliche Betreuung und für die Anregung zu dieser Arbeit. Die durch ihr geprägte angenehme Arbeitsatmosphäre trugen maßgeblich zum Gelingen dieser Arbeit bei.

Ebenfalls danken möchte ich Herrn Prof. Dr.-Ing. Otto T. Bruhns und Herrn PD Dr.-Ing. Alexander Lion für die freundliche Übernahme der Korreferate, das Interesse an dieser Arbeit sowie die wertvolle konstruktive Kritik.

Schließlich möchte ich mich bei meinen Kollegen, insbesondere bei meinem Zimmerkollegen Herrn Dipl.-Ing. Daniel Christ, für fachliche Diskussionen, das geduldige Anhören von Probenvorträgen sowie die kritische Durchsicht der vorliegenden Arbeit bedanken.

Bochum, im Februar 2005

Markus Böl

Referenten: Prof. Dr.-Ing. Stefanie Reese
Prof. Dr.-Ing. Otto T. Bruhns
PD Dr.-Ing. Alexander Lion

Tag der Einreichung: 04.11.2004
Tag der mündlichen Prüfung 27.01.2005

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
1.1	Geschichte der Kunststoffe	1
1.2	Stand der Technik	3
1.3	Gliederung und Umfang der vorliegenden Arbeit	5
2	Chemie und Physik polymerer Materialien	7
2.1	Allgemeine chemische Charakteristika polymerer Materialien	7
2.1.1	Strukturprinzipien	7
2.1.2	Zustandsbereiche	9
2.2	Aufbau polymerer Materialien	11
2.2.1	Struktur der Makromoleküle	11
2.2.2	Haupt- und Nebenvalenzbindungen	13
2.2.3	Reaktion vom Monomer zum Polymer	14
2.3	Struktur polymerer Materialien	15
2.3.1	Homogene Polymere	15
2.3.2	Heterogene Polymere	19
2.3.3	Heterogene Verbundstoffe	19
3	Ideale Kette	21
3.1	Flexibilitätsmechanismus der einzelnen Kette	21
3.2	Molekülmodelle der idealen Kette	23
3.2.1	Segment-Kettenmodell	23
3.2.2	Kettenmodell mit freier Drehbarkeit der Kettensegmente	25
3.2.3	Valenzwinkelmodell mit behinderter Drehbarkeit	26
3.3	Beschreibung der Kettenendenverteilung einer Polymerkette	27
3.3.1	Gauß-Kettenendenverteilung	28
3.3.1.1	Eindimensionale Betrachtung der statistischen Kettenendenverteilung	29
3.3.1.2	Dreidimensionale Betrachtung der statistischen Kettenendenverteilung	31
3.3.1.3	Entropie der Gauß-Kette	33

VIII Inhaltsverzeichnis

3.3.1.4 Freie Energie der Gauß-Kette	33
3.3.2 Langevin-Kettenendenverteilung	34
3.3.2.1 Entropie der Langevin-Kette	38
3.3.2.2 Freie Energie der Langevin-Kette	38
4 Grundgedanke des vorliegenden Ansatzes und dessen Umsetzung	39
4.1 Finite-Elemente-Formulierung	40
4.1.1 Stabelementanteil der Einheitszelle	43
4.1.2 Tetraederelementanteil der Einheitszelle	44
4.1.3 Mikro-Makro-Übergang	45
5 Numerische Simulationen	47
5.1 Materialverhalten der einzelnen Kette	47
5.2 Eigenschaften des Netzwerkes	51
5.2.1 Einfluss von TA auf das makromechanische Materialverhalten	51
5.2.2 Einfluss des Kettenendenabstandes auf das makromechanische Materialverhalten	59
5.2.3 Nichtaffine Netzwerke	61
5.2.4 Einfluss der Kettenbündelanordnung innerhalb des Netzwerkes	66
5.2.5 Konvergenzstudien: Einfluss von f_{chain} auf das makromechanische Materialverhalten	68
5.2.5.1 Block unter Druck	69
5.2.5.2 Einfacher Schub	72
5.3 Validierungen der hier vorgestellten Methode	76
5.3.1 Vergleich des Modells mit statistischbasierten Materialmodellen sowie Experimenten	76
5.3.2 Vergleich des Modells mit kontinuumsbasierten Materialmodellen sowie Experimenten	81
5.3.3 Vergleich des Modells mit Experimenten unterschiedlicher Polymermischungen	85
5.4 Anwendungsbeispiele	89
5.4.1 Simulation einer Schutzdichtung	89
5.4.2 Simulation einer Lagerbuchse	98
6 Gefüllte Polymere	103
6.1 Charakterisierung partikelförmiger Füllstoffe und deren Einfluss auf die Netzwerkstruktur	104
6.2 Modelle zur Beschreibung gefüllter Netzwerke	105
6.2.1 Modelle zur Simulation partikelgefüllter Netzwerke unter Berücksichtigung kleiner Verformungen	105
6.2.2 Modelle zur Simulation partikelgefüllter Netzwerke unter Berücksichtigung großer Verformungen	108
6.3 Grundgedanke und Umsetzung des erweiterten Modells	109
6.3.1 Modell zur Beschreibung gefüllter Materialien	110
6.4 Numerische Simulationen: Das erweiterte Modell	111
6.4.1 Allgemeine Simulationen	111
6.4.2 Konvergenzstudien	113
6.4.3 Validierung	116

6.4.4	Anwendungsbeispiele	119
7	Schädigungs- und Erholungsprozess polymerer Materialien: Mullins - Effekt	123
7.1	Makroskopische Betrachtung	124
7.2	Physikalische Interpretation des Mullins-Effektes	127
7.3	Ansatz zur Modellierung des Mullins-Effektes	128
7.3.1	Einfluss von f_{chain} auf den Mullins-Effekt	129
7.3.2	Zur Bestimmung von $f_{\text{chain},j}$ bzw. $\alpha_j (\lambda_{\text{chain},j}^{\max})$ in Hinblick auf den Mullins-Effekt	130
7.4	Numerische Simulationen - Validierung	135
7.4.1	Allgemeine Simulationen	135
7.4.2	Validierung des Modells: Idealisierter Mullins-Effekt	142
7.4.3	Validierung des Modells: Nichtidealisierter Mullins-Effekt	144
8	Zusammenfassung und Ausblick	151
8.1	Zusammenfassung	151
8.2	Ausblick	153
A	Kontinuumsmechanische Grundlagen	155
A.1	Kinematik	155
A.1.1	Bewegung, Deformationsgradient	155
A.1.2	Verzerrung	158
A.2	Bilanzgleichungen	159
A.2.1	Massenerhaltung	159
A.2.2	Impuls- und Drehimpulserhaltung	160
A.2.3	Spannungstensoren	160
A.2.4	Energieerhaltung	162
A.2.5	Entropieungleichung	163
A.3	Variationsformulierung - Prinzip der virtuellen Verschiebungen	163
B	Materialmodelle: Von der Kette zum Netzwerk	165
B.1	Statistischbasierte Materialmodelle	166
B.1.1	Gaußsche Netzwerktheorie	166
B.1.2	Nicht-Gaußsche Netzwerktheorie	168
B.1.3	Wang-Guth-Modell	170
B.1.4	Flory-Rehner-Modell	171
B.1.5	Arruda-Boyce-Modell	171
B.1.6	Wu-Van der Giessen-Modell	172
B.1.7	Teilnetzwerkmodell	172
B.1.8	Flory-Erman Modell	173
B.1.9	Van der Waals-Modell	174
B.2	Invariantenbasierte Materialmodelle	175
B.2.1	Neo-Hooke-Modell	176
B.2.2	Mooney-Rivlin-Modell	176
B.2.3	Yeoh-Modell	177
B.2.4	Gent-Modell	177
B.2.5	Arruda-Boyce-Modell	178
B.2.6	Swanson-Modell	180
B.3	Streckungsbasierte Materialmodelle	181

X Inhaltsverzeichnis

B.3.1	Valanis-Landel-Modell	181
B.3.2	Ogden-Modell	181
C	Optimierung von Materialparametern	183
C.1	Allgemeines zum Optimierungsproblem	183
C.1.1	Definition des Optimierungsproblems	189
C.1.2	Ergebnisse der Berechnungen	190
D	Zur Berechnung der inversen Langevin-Funktion	193
D.1	Berechnung der inversen Langevin-Funktion	193
D.2	Ergebnisse zur Berechnung der inversen Langevin-Funktion	195
E	Grundlegende Deformationsarten	197
E.1	Homogene Deformationszustände	197
E.1.1	Uniaxialer Zug bzw. Druck	198
E.1.2	Reiner Schub	199
E.1.3	Biaxialer Zug	200
E.1.4	Ebener Druck	200
E.2	Einfacher Schub	201
E.2.1	Einfacher Schub als homogener Deformationszustand	202
E.2.2	Einfacher Schub als inhomogener Deformationszustand	203
E.3	Block unter Druck	204

Symbolverzeichnis

Nachfolgend sind die wichtigsten hier verwendeten Größen kurz aufgelistet. Grundsätzlich sind alle verwendeten Größen auch im Text erläutert.

Kettenstatistik

l	Kettensegmentlänge
n	Kettensegmentanzahl
ϑ	Bindungswinkel
φ	Rotationswinkel
$\mathcal{L}$	Langevin-Funktion
β	inverse Langevin-Funktion
$\mathbf{r}$	Bindungsvektor
r	Kettenendenabstand
L_K	Konturlänge
k	Boltzmann-Konstante
Θ	absolute Temperatur
p	Wahrscheinlichkeitsdichte
P	Wahrscheinlichkeit
S	Entropie
Z	Zustandssumme
W	Helmholtz-Energie (freie Energie)
U	innere Energie
$\Delta\varepsilon$	Energiedifferenz
ΔE	Energiebarriere

XII Symbolverzeichnis

Operatoren

tr	Spur-Operator
$\det$	Determinanten-Operator
Div	materieller Divergenz-Operator
div	räumlicher Divergenz-Operator
Grad	materieller Gradienten-Operator
grad	räumlicher Gradienten-Operator
$D\{\bullet\} \cdot \Delta \mathbf{u}$	Richtungsableitung des Ausdrucks $\{\bullet\}$
$\delta(\bullet), \Delta(\bullet), \{\bullet\}^\bullet$	Linearisierungen des Ausdrucks $\{\bullet\}$

Indizes

t	Bezug auf die Momentankonfiguration (Zeit t)
0	Bezug auf die Referenzkonfiguration (Zeit $t = 0$)
aver	Durchschnitt
net	Netzwerk
chain	einzelne Kette
truss	Stabelement
tetr	Tetraederelement
f	Füllstoff
m	Matrixmaterial

Basisvektoren

$\mathbf{g}_i, \mathbf{g}^i$	ko- und kontravariante Basisvektoren in der Momentankonfiguration
$\mathbf{G}_i, \mathbf{G}^i$	ko- und kontravariante Basisvektoren in der Referenzkonfiguration
$\mathbf{E}_i, \mathbf{e}_i$	kart. Basisvektoren in der Referenz- bzw. Momentankonfiguration
$\mathbf{X}_i, \mathbf{x}_i$	kart. Koordinaten in der Referenz- bzw. Momentankonfiguration

Deformation und Verzerrung

$\mathbf{x}, \mathbf{X}$	Ortsvektor des materiellen Punktes in der Momentan- bzw. Referenzkonfiguration
$\mathbf{u}$	Verschiebungsvektor
$\mathbf{H}$	Verschiebungsgradient
$\delta \mathbf{u}$	Testfunktion
$\mathbf{F}$	materieller Deformationsgradient
J	Determinante des materiellen Deformationsgradienten
$\mathbf{R}$	Rotationstensor
$\mathbf{U}$	Rechtsstrecktensor
$\mathbf{V}$	Linksstrecktensor
$\lambda_1, \lambda_2, \lambda_3$	Eigenwerte von $\mathbf{F}$, $\mathbf{U}$ und $\mathbf{V}$
$\mathbf{E}$	Green-Lagrange-Verzerrungstensor
$\mathbf{e}$	Almansi-Verzerrungstensor
$\mathbf{C}$	rechter Cauchy-Green-Tensor
$\mathbf{b}$	linker Cauchy-Green-Tensor
$\mathbf{d}$	Deformationsgeschwindigkeitstensor

Spannungen

$\mathbf{b}_v$	Volumenkräfte
$\bar{\mathbf{T}}, \bar{\mathbf{t}}$	Oberflächenkräfte in der Referenz- bzw. Momentankonfiguration
$\boldsymbol{\sigma}$	Cauchy-Spannungstensor
$\boldsymbol{\tau}$	Kirchhoff-Spannungstensor
$\mathbf{P}$	1. Piola-Kirchhoff-Spannungstensor
$\mathbf{S}$	2. Piola-Kirchhoff-Spannungstensor

Einleitung

Die Kunststoffindustrie hat in den letzten 50 Jahren eine enorme Weiterentwicklung erlebt, die selbst die Stahlindustrie in den Schatten stellt. So kann man beispielsweise ab 1950 in allen Haushalten unabhängig von Lage oder sozialem Stand unterschiedliche Kunststoffe wie Polyethylen, Polyamid, Polypropylen oder Polyvinylchlorid finden. Nach und nach wurden und werden immer noch die traditionellen Materialien durch synthetische Substanzen ersetzt.

Während man sich in den Anfangsjahren der Kunststoffforschung eher mit Experimenten und simplen Berechnungsmöglichkeiten befasste, ist man heute in der Lage, das höchst komplexe Materialverhalten mit Hilfe der Finite-Elemente-Methode bis hin zu Molekularsimulationsmethoden zu erfassen und wiederzugeben. Im Folgenden sollen die wichtigsten Etappen dieser Entwicklungsgeschichte kurz aufgeführt werden.

1.1 Geschichte der Kunststoffe

Es ist keinesfalls so, dass Kunststoff eine Erfindung der industriellen Revolution ist. Das Material ist weitaus älter. So entdeckte 1531 der Augsburger Benediktinerpater Wolfgang Seidel, dass Magerkäse im warmen Zustand formbar und nach Erkalten äußerst fest ist. Der Käse wurde von ihm einer langen Prozedur des Erhitzens und Reduzierens unterzogen, bis daraus schließlich Kasein wurde. Dieses künstliche Material, das vergleichbare Eigenschaften mit einem Elastomer aufwies, wurde daraufhin zur Herstellung von Formen und Gefäßen benutzt. Es sollte aber noch viele Jahre dauern, bis es gelang, die makromolekularen Naturstoffe künstlich herzustellen.

Der Beginn der Polymergeschichte. Alexander Parkes, der im Jahre 1813 in Birmingham geboren wurde, beschäftigte sich zu jener Zeit mit der Verarbeitung von Naturgummi. Auf diesem Gebiet wurden auf Grund der Entdeckung der Vulkanisation große Fortschritte gemacht. Dabei galt sein Interesse solchen Substanzen, die ein vergleichbares Verhalten wie Naturgummi aufwiesen und für die Industrie im Laufe der Zeit immer bedeutender wurden. Parkes befasste sich mit einem von C. F. Schienbein im Jahre

1845 erhaltenen Zellulosenitrat und erfand das im Jahre 1861 auf der internationalen Messe in London patentierte Parkesin, eine Art Zelluloid. Dieses Material gilt als erster Kunststoff, der dann später Stammhalter einer großen Familie von Polymeren wurde.

Auch J. W. Hyatt aus New York befasste sich mit der Erfindung eines Materials, das sich ähnlich wie Naturgummi verhielt und den Anforderungen der Industrie gerecht wurde. Im Jahre 1869 hatte er endlich Erfolg und erfand eine Zusammensetzung auf der Basis von Zellulosenitrat, wie es auch schon zuvor Parkes gelungen war. Die erste Fabrik, die diesen neuen Kunststoff herstellte, wurde 1870 unter dem Namen *Albany Dental Company* gegründet. Zwei Jahre später wurde diese Fabrik in *Celluloid Manufacturing Company* umbenannt. Dies war das erste Mal, dass der Begriff Zelluloid offiziell eingesetzt wurde und ein registriertes Markenzeichen darstellte.

Der theoretische Beitrag der Polymerwissenschaft. In den frühen Jahren befassten sich Wissenschaftler meist experimentell mit der Erforschung von Kunststoffen. Hermann Staudinger (1881-1965), der das Institut für Chemie in Freiburg leitete, begann 1920 mit theoretischen Untersuchungen der Struktur und der Eigenschaften von natürlichen Polymeren, wie beispielsweise Zellulose oder Isopren, sowie von synthetischen Polymeren. Staudinger war der Ansicht, dass die zu jener Zeit aufgestellten Theorien bezüglich der Natur polymerer Substanzen, die als Verbundstoffe angesehen wurden, und allein durch zweirangige Wertigkeit zusammengehalten wurden, nicht korrekt seien. Vielmehr schrieb Staudinger die kolloidalen Eigenschaften der synthetischen Polymere Styrol und Formaldehyd ausschließlich dem hohen Gewicht ihrer Moleküle zu und schlug vor, sie Makromoleküle zu nennen. Die wissenschaftlichen Diskussionen dieses Ansatzes erstreckten sich über die zwanziger Jahre, da Staudingers Theorie nicht von jedem akzeptiert wurde. Erst durch experimentelle Untersuchungen, besonders Röntgenuntersuchungen, ließen sich die Argumentationen der gegnerischen Parteien entkräften. Dabei war die Zusammenarbeit mit W. H. Carothers ausschlaggebend, auf Grund derer die lineare Struktur des Makromoleküls bewiesen werden konnte. Im Gegensatz zu dem Vorgehen von Parkes oder Hyatt war diese Erkenntnis das Ergebnis wissenschaftlicher Arbeit und lieferte die Grundlage für die Entwicklung der makromolekularen Chemie.

Etwa zur gleichen Zeit wurden auch wissenschaftliche Aspekte zur Erforschung der chemischen Mechanismen der Polymerisation untersucht. Diese Untersuchungen erreichten 1954 ihren Höhepunkt, als K. Ziegler und G. Natta ihre Entdeckungen bezüglich der Katalysatoren für die Polymerisation von Ethylen machten. So entstanden neue Kategorien von Polymeren. Eines dieser Polymere ist Polypropylen, das zum ersten Mal 1957 entwickelt und industriell hergestellt wurde. Schnell erwies sich Polypropylen als Kunststoff mit großer industrieller Bedeutung und wurde weltweit stetig in steigenden Mengen produziert.

In den 60er Jahren wurde ein neuer, heute sehr bekannter Kunststoff entwickelt, das Polyvinylchlorid. Anhand der Geschichte von vinylischen Harzen beispielsweise ist deutlich die von den Forschern aufgebrachte Ausdauer und Beharrlichkeit zu erkennen. So begann E. Baumann 1872 mit den Untersuchungen des Polymerisationsprozesses von Vinylchlorid. Durch Baumann wurde die Bedeutung dieses thermoplastischen Kunststoffes hervorgehoben. Trotz alledem mussten die Erkenntnisse, die zum einen auf der von F. Klatte verfassten Synthese des Vinylchlorids und zum anderen auf die von Ivanovic

Ostromislenski erarbeiteten Mechanismen der Polymerisation basierten, zunächst einmal vertieft und geprüft werden, bevor sie industriell umgesetzt werden konnten.

Vom einfachen Kunststoff zum Technopolymer. Nach der Entdeckung der unterschiedlichsten Kunststoffe vom Polyvinylchlorid, Polyethylen über Polyamid bis hin zum Polystyrol, trugen bessere Kenntnisse über die Mechanismen der Polymerisation dazu bei, dass in den letzten fünfzig Jahren neue Kunststoffe entwickelt wurden. Die Eigenschaften dieser Kunststoffe werden an den individuellen Verwendungszweck angepasst. Dies führt dazu, dass diese Kunststoffe teils Metalle in unterschiedlichen Bereichen (zum Beispiel Turbinenschaufeln von Flugzeugen oder Kolben und Kolbenringe in der Automobilindustrie) ersetzen können. Diese Gruppe der Kunststoffe werden auch *Technopolymere* genannt. Zu den Vertretern dieser Kunststoffe gehört unter anderem das Polycarbonat, das Polyphenyloxyd, das Polymethylpentan, die Acetylharze, die Ionomere, die Polyimide, das Polyphenylsulfid und viele mehr. Eine sehr populäre Rolle spielt dabei das Polycarbonat, das erst 1959 in kommerziellen Mengen hergestellt wurde. Heute wird dieses Technopolymer als eines mit überdurchschnittlichen Leistungsfähigkeiten angesehen, was dazu führt, dass es bei der Produktion von Weltraumhelmen für Astronauten über Kontaktlinsen bis hin zu kugelsicheren Westen eingesetzt wird. Auf Grund der stetigen Weiterentwicklung der Kunststoffe ist man in der heutigen Zeit kurz davor, beispielsweise einen Automobilmotor nur aus polymeren Materialien zu fertigen.

1.2 Stand der Technik

Die Motivation dieser Arbeit basiert auf dem immer stärker werdenden Interesse der Industrie, realistische Voraussagen über das mechanische Verhalten ungefüllter sowie gefüllter polymerer Strukturen unter Zuhilfenahme geeigneter Berechnungsmethoden zu treffen. Dies führt zur Reduktion von Experimenten sowie Entwicklungszeiten und damit letztlich zu Kostensenkungen. Um dieses Vorgehen realisieren zu können sind Simulationen von Bauteilen mit Hilfe der Computertechnik, die in den letzten Jahren enorm an Leistung zugenommen hat, erforderlich. Durch Computersimulationen können beispielsweise Schwachstellen der Struktur erkannt und dementsprechend verbessert und optimiert werden, noch bevor das Bauteil produziert wird. Wesentlich für eine erfolgreiche Simulation ist die Bereitstellung von Materialmodellen, die in der Lage sind, die materiellen Eigenschaften des zu simulierenden Materials hinreichend genau wiederzugeben.

An dieser Stelle sei darauf hingewiesen, dass bei dem folgenden Literaturüberblick nur eine beschränkte Anzahl von Autoren namentlich erwähnt werden kann, wenngleich weitaus mehr Beiträge zu den unterschiedlichen Themengebieten erschienen sind. Weiterhin werden nur die Themengebiete angesprochen, mit denen sich diese Arbeit beschäftigt.

Eine Vielzahl von Autoren hat sich in der Vergangenheit sowohl experimentell als auch theoretisch mit dem rein *elastischen* Verhalten polymerer Materialien unter großen Verzerrungen befasst. Beispiele hierfür sind Modelle von MOONEY 1940, FLORY & REHNER 1943, TRELOAR 1943A, TRELOAR 1943B, RIVLIN 1948B, WANG & GUTH 1952, VALANIS & LANDEL 1967, OGDEN 1972A, FLORY & ERMAN 1982, KILIAN 1983, SWANSON 1985, KILIAN 1989, ARRUDA & BOYCE 1993, WU & VAN DER

GIESSEN 1993, YEOH 1993, GENT 1996, LAMBERT-DIANI & REY 1999 und AT-TARD & HUNT 2004. Bei der theoretischen Beschreibung solcher Materialmodelle ist grundsätzlich zwischen statistischbasierten und kontinuumsbasierten Materialmodellen zu unterscheiden. Ein ausführlicher Überblick verschiedener Materialmodelle ist im Anhang B dargestellt.

Grundlage der *statistischbasierten* Modelle sind Ansätze, die auf Theorien basieren, das Deformationsverhalten polymerer Materialien aus ihrem molekularen Aufbau herzuleiten. Mit Hilfe der statistischen Mechanik wurden die Eigenschaften von Kettenmolekülen von KUHN 1934, 1936, 1939, KUHN & GRÜN 1942 und KUHN 1947 untersucht, deren Ergebnisse Grundlage für unterschiedliche Materialmodelle sind. Im Anhang B.1 werden einige dieser Materialmodelle dargestellt und ausführlich diskutiert. Die zweite Gruppe von Materialgesetzen, die *kontinuumsbasierten* Modelle, basieren auf rein mathematischen bzw. phänomenologischen Ansätzen. Auch diese Modelle werden in dieser Arbeit dargestellt und diskutiert, siehe Anhang B.2 und B.3.

Die zuvor genannten statistischbasierten Modelle haben gemeinsam, dass sie auf der Annahme der idealen Kette (vgl. Kapitel 3) basieren, das heißt eine Interaktion zwischen den einzelnen Polymerketten ist ausgeschlossen. Kompliziertere Modelle, wie beispielsweise von DEAM & EDWARDS 1976, DOI & EDWARDS 1986, HEINRICH 1997, HEINRICH & KALISKE 1997 und KLÜPPEL & SCHRAMM 2000 berücksichtigen auf unterschiedliche Art und Weise die Interaktionen zwischen Polymerketten untereinander bzw. die Interaktionen zwischen Polymerkette und Füllstoff.

Ein für polymere Materialien typischer Schädigungseffekt, ist der so genannte *Mullins-Effekt*. Dieser Effekt basiert, unabhängig davon ob es sich um ein gefülltes oder ungefülltes Polymer handelt, auf einer Entfestigung des Materials unter zyklischer Belastung. Dabei ist dieser Effekt in erster Linie von der Materialzusammensetzung sowie der Belastungsgeschichte abhängig. Ursache ist das kontinuierliche Reißen von Polymerketten sowie Bindungen auf der Mikroebene. Dieser Effekt wurde ab den 60er Jahren von unterschiedlichen Autoren untersucht und beschrieben, siehe MULLINS 1959, BUECHE 1961, HARWOOD ET AL. 1965, MULLINS & TOBIN 1965, JOHNSON & BEATTY 1993, BESDO & IHLEMANN 1996, LION 1996, OGDEN & ROXBURGH 1999, BEATTY & KRISHNASWAMY 2000, OGDEN 2001, CHAGNON ET AL. 2002, MARCKMANN ET AL. 2002, DORFMANN & OGDEN 2003B, DORFMANN & OGDEN 2004A und HORGAN ET AL. 2004. Ein oft verwendeter Ansatz zur phänomenologischen Beschreibung des Mullins-Effektes ist die klassische Schädigungstheorie, siehe beispielsweise CHABOCHE 1981, GURTIN & FRANCIS 1981, KRAJCIKOVIC & LEMAITRE 1987, SIMO 1987, SIMO & JU 1987A, SIMO & JU 1987B, CHABOCHE 1988A, CHABOCHE 1988B, GOVINDJEE & SIMO 1991, GOVINDJEE & SIMO 1992, LEMAITRE & CHABOCHE 1994, MIEHE 1995, ELÍAS-ZÚÑIGA & BEATTY 2003 und CHAGNON ET AL. 2004.

Ein physikalisch sinnvoller Ansatz zur Erklärung des *viskoelastischen* Materialverhaltens von Polymeren basiert auf dem Reißen und dem Wiederverbinden von einzelnen Polymerketten. Dieses Materialverhalten wurde von unterschiedlichen Autoren untersucht. Die Vielzahl der vorgeschlagenen Materialmodelle zeigt, dass Fragen zur Modellbildung teils noch unbeantwortet sind. Ansätze, die auf spannungsbasierten, internen Variablen gründen, wurden beispielsweise von HOLZAPFEL & SIMO 1996A, HOLZAPFEL & SIMO

1996B, LION 1996, KALISKE ET AL. 1997 und ZHANG & HUANG 2004 vorgeschlagen. Alternativ dazu arbeiten die Modelle von BOYCE ET AL. 1988, BOYCE ET AL. 1989, BOYCE ET AL. 1992, KECK & MIEHE 1997, LION 1997A, LION 1997B, REESE & GOVINDJEE 1998A und REESE & GOVINDJEE 1998B mit dehnungsbasierten internen Variablen.

1.3 Gliederung und Umfang der vorliegenden Arbeit

Im folgenden **Kapitel 2** werden polymere Materialien grundlegend charakterisiert. Dabei wird besonders Wert auf die chemischen Grundeigenschaften gelegt. Es werden der Aufbau und die Struktur der einzelnen Makromoleküle dargelegt und diskutiert. Ein besonderer Punkt ist die Beschreibung der Polymerkettenbindungen, bei denen man zwischen Haupt- und Nebenbindungen unterscheidet. Durch die Polymerisation entstehen aus den Monomeren die Polymere. Auch werden die verschiedenen Arten der Polymerisation beschrieben. Das Kapitel schließt mit einer Darstellung der unterschiedlichen Polymerstrukturtypen.

Kapitel 3 befasst sich zunächst mit der Definition der idealen Kette. Diese ist Grundlage für alle statistischbasierten Materialmodelle. Dabei werden anfangs Ansätze diskutiert, die den Abstand der Kettenenden beschreiben. In einem weiteren Punkt werden zwei unterschiedliche Möglichkeiten zur Verteilung der Kettenenden einer Polymerkette im Raum vorgestellt. Eine dieser Verteilungstheorien, die so genannte Langevin-Kettenendenverteilung, ist von grundlegender Bedeutung für das hier vorgestellte Konzept.

In **Kapitel 4** wird die Grundidee des hier vorgestellten Modells dargelegt. Es werden weiterhin die theoretischen Grundlagen zur Beschreibung des Modells hergeleitet.

Nachdem der zuvor dargelegte Ansatz in ein Finite-Elemente-Programm implementiert wurde, folgen in **Kapitel 5** erste numerische Simulationen. Dabei wird ausführlich auf die unterschiedlichen, physikalischen Parameter der einzelnen Kette sowie des gesamten Netzwerkes eingegangen. Verschiedene Konvergenzstudien werden zum besseren Verständnis des Modells durchgeführt. Um die Leistungsfähigkeit des Modells zu testen, wird es anhand unterschiedlicher Experimente sowie anderer, in der Literatur gut bekannter Modelle (vgl. Anhang B) zur Beschreibung polymerer Materialien, validiert. In einem letzten Punkt des Kapitels wird aufgezeigt, dass es mit dieser Methode möglich ist, komplexe Strukturen zu berechnen, was ein wesentliches Ziel dieser Arbeit ist. Dabei sei schon an dieser Stelle darauf hingewiesen, dass es sich um den hier dargestellten Ansatz nicht nur um ein Materialmodell im herkömmlichen Sinne handelt. Vielmehr ist es mit Hilfe dieser *Methode* möglich, neben der Berechnung von gewöhnlichen Strukturen wie sie im Ingenieurwesen zu finden sind, die mechanischen Wechselwirkungen zwischen der Mikro- und der Makroebene von Polymeren zu simulieren bzw. zu untersuchen.

In **Kapitel 6** wird die zuvor dargestellte Methode auf die Beschreibung gefüllter, polymerer Materialien erweitert. Auch hier werden nach Darlegung des verwendeten Ansatzes zunächst einige grundlegende Simulationen durchgeführt. Die erweiterte Methode wird wiederum mit Experimenten verglichen und validiert. In einem letzten Abschnitt wird ein Anwendungsbeispiel aufgezeigt und berechnet.

Die Untersuchungen des **Kapitels 7** beschäftigen sich mit dem so genannten Mullins-Effekt. Anfangs wird das makroskopische Materialverhalten des idealisierten und des nichtidealisierten Mullins-Effektes diskutiert und einige physikalische Interpretationen dieses Effektes, die auf dem mikromechanischen Materialverhalten der einzelnen Ketten bzw. des gesamten Netzwerkes basieren, beschrieben. Danach wird der in diesem Modell verwendete Ansatz zur Beschreibung des Mullins-Effektes dargestellt. Es folgen ausführliche numerische Untersuchungen, bis letztlich die Leistungsfähigkeit des Modells mit Hilfe von Validierungen an Experimenten dargelegt wird.

Die Arbeit schließt in **Kapitel 8** mit einer Zusammenfassung der erarbeiteten Ergebnisse sowie einem Ausblick auf mögliche Erweiterungen des vorgestellten Konzeptes.

Chemie und Physik polymerer Materialien

Um den Gültigkeitsbereich zur Abschätzung der Wirklichkeitsnähe einer Materialbeschreibung bzw. eines Werkstoffgesetzes eingrenzen zu können, sind bestimmte Grundkenntnisse im Bereich der chemischen Zusammensetzung polymerer Materialien und besonders von elastomeren Werkstoffen sowie deren physikalische Verhalten erforderlich. Zum besseren Verständnis werden grundlegende Zusammenhänge nachfolgend dargestellt.

Es wird zunächst auf die allgemeinen Strukturprinzipien eingegangen, die einen entscheidenden Einfluss auf das mechanische Materialverhalten haben. Ein grundlegender Punkt zum Verständnis der folgenden Kapitel ist der Aufbau der Polymere. Wie schon zuvor erwähnt, werden hier nur die für diese Arbeit notwendigen Grundlagen dargelegt. Weitere und detaillierte Informationen über diesen Themenbereich sind in Werken von beispielsweise ROSEN 1993, BRAUN ET AL. 1999, ELIAS 1999, ELIAS 2001 und MENGES 2002 zu finden.

2.1 Allgemeine chemische Charakteristika polymerer Materialien

2.1.1 Strukturprinzipien

Im Allgemeinen bestehen polymere Materialien aus einfachen makromolekularen, organischen Verbindungen, die durch Umwandlung von Naturprodukten oder auch synthetisch hergestellt werden können. Diese so genannten Makromoleküle bestehen aus vielen, kettenförmig aneinander gereihten Einheiten, den Monomeren. Die Anzahl der in einem Makromolekül gebundenen Monomere ist so groß, dass ein Hinzufügen oder Entfernen eines einzelnen Monomers keinen Einfluss auf das Verhalten des Polymers hat. Ein typisches Molekulargewicht liegt bei 10^4 bis 10^7 g/mol und ist ein Indikator für die Kettenlänge eines Polymers, da sich mit steigendem Molekulargewicht die Anzahl der gebundenen Atome und damit die Kettenlänge erhöht.

Im einfachsten Fall besteht ein Makromolekül aus kettenförmig aneinander gereihten Monomeren. Den Begriff der Polymerkette (bzw. Kette), der auch im Laufe dieser Arbeit

immer wieder verwendet wird, trägt das Makromolekül aus dem Grunde, weil die Struktur des Makromoleküls durch den Aufbau einzelner, gegeneinander bedingt beweglichen Segmente gekennzeichnet ist. An der Hauptkette eines linearen Makromoleküls sind in bestimmten Abständen seitlich, anstelle von einzelnen zum Monomer gehörenden Atomen chemisch andersartige Atome bzw. Atomgruppen, die so genannten Substituenten, gebunden. Diese Substituenten können die Hauptketten verfestigen, versteifen oder auch lockern, letzteres führt zu einer höheren Beweglichkeit.

Die einzelnen Atome eines Makromoleküls werden durch chemische Bindungskräfte (vgl. Kapitel 2.2.2) zusammengehalten. Untereinander sind die Makromoleküle physikalisch oder auch chemisch gebunden. In diesem Fall spricht man von vernetzten Makromolekülen bzw. Netzwerken. Unabhängig davon gibt es in diesen Netzwerken immer auch physikalische Bindungen, welche die Ketten untereinander zusammenhalten, die aber auch zwischen den einzelnen Teilen eines Makromoleküls wirken. Ein Beispiel für diesen Bindungstyp sind die van der Waals-Bindungen¹.

Da sich in einem solchen Netzwerk automatisch einige Ketten durchdringen, sind Verhakungen und Verschlaufungen unvermeidlich, die, auch wenn sie verschieblich sind, die Ketten zusammenhalten. In Abbildung 2.1 sind die verschiedenen Polymerkettentypen schematisch dargestellt.



Abbildung 2.1. Schematische Darstellung: (a) lineare, (b) verzweigte, (c) vernetzte und (d) verschlaufte Makromoleküle bzw. Ketten

Polymere sind grundsätzlich in vier Gruppen einzuteilen, in

- Thermoplaste,
- Duroplaste,
- Elastomere und
- thermoplastische Elastomere,

¹Die van der Waals-Bindung basiert auf der van-der-Waals-Kraft, welche eine intermolekulare, elektrostatische Wechselwirkung ist.

Die van der Waals-Kraft, benannt nach dem Physiker Johannes Diderik van der Waals, ist eine im Vergleich zur Atombindung und Ionenbindung schwache Kraft. Diese Kraft tritt im Allgemeinen zwischen Molekülen auf und führt zu einer schwachen Kopplung dieser Moleküle. Die freien Elektronen (negativ geladen) eines Moleküls können sich frei bewegen und zu einer ungleichmäßigen Ladungsverteilung im Molekül führen. Grob betrachtet bzw. in erster Näherung betrachtet, kann ein Molekül mit Ladungsverschiebung als ein elektrischer Dipol (Zweipol) betrachtet werden. Diese Dipole richten sich aus und gehen eine elektrostatische Verbindung ein.

die wiederum den vier Gruppen von Kettentypen aus Abbildung 2.1 unterzuordnen sind. So bestehen Thermoplaste aus physikalisch untereinander gebundenen, linearen oder verzweigten Polymerketten, siehe Abbildung 2.1 (a) und (b). Duroplaste dagegen entstehen während der Verarbeitung durch Reaktion mehrerer Komponenten. Der so vernetzte Duroplast ist durch seine engmaschigen, untereinander gebundenen Makromoleküle gekennzeichnet (vgl. Abbildung 2.1 (c)). Diese engmaschige Vernetzung hat zur Folge, dass Duroplaste aus mechanischer Sicht nur relativ geringe Verformungen aufnehmen können. Elastomere dagegen bestehen aus sehr weitmaschigen untereinander gebundenen Makromolekülen. Zusätzlich zu diesen Bindungen wirken auch Verschlaufungen sowie physikalische Bindungskräfte, siehe Abbildung 2.1 (c) und (d). Die gegenüber den Vernetzungen weniger festen Verschlaufungen wirken sich nur dann auf das mechanische Verhalten aus, wenn der Vernetzungsgrad entsprechend gering ist. Thermoplastische Elastomere, die sich auf Grund ihres molekularen Aufbaus ähnlich wie Elastomere verhalten, werden als Thermoplaste bezeichnet. Im Vergleich zu Elastomeren sind sie schmelzbar. Dies führt zum einen bei relativ geringen Temperaturen zu einer guten Verarbeitbarkeit zum anderen wird aber der Einsatzbereich bei erhöhten Temperaturen begrenzt.

2.1.2 Zustandsbereiche

Unter einem Zustandsbereich eines Materials versteht man den Temperaturbereich, in dem der Werkstoff seine Eigenschaften kaum oder gar nicht ändert. Diese Zustandsbereiche sind eine große Hilfe, um das Materialverhalten in Abhängigkeit von der Temperatur klar eingliedern zu können, besonders im Hinblick auf kennzeichnende Größen wie beispielsweise den Elastizitätsmodul oder den mikroskopischen Zustand des Materials. Bei Polymeren unterscheidet man zwischen folgenden Zustandsbereichen:

- energieelastischer oder auch fester Zustand (auch Glaszustand genannt),
- gummi- oder entropieelastischer Zustand und
- Fließ- oder Schmelze-Zustand.

Zwischen diesen Bereichen gibt es zusätzlich zwei Übergangsbereiche, den

- Glasübergangsbereich sowie
- Schmelzbereich (tritt nur bei Thermoplasten auf).

Abbildung 2.2 zeigt die verschiedenen Zustands- und Übergangsbereiche. Bei tiefen Temperaturen, im energieelastischen Zustand, sind polymere Materialien fest. In diesem Bereich zeigt das Material ein sprödes, glasähnliches Verhalten. Der Schubmodul ist vergleichsweise hoch und Verformungen basieren weitestgehend auf der Veränderung der intermolekularen Atomabstände sowie der Valenzwinkel (vgl. Kapitel 2.2.1). Gestaltänderungen auf mikroskopischer Ebene in Form von Abgleiten der Verschlaufungen sind nicht möglich.

Im gummi- oder entropieelastischen Zustand verhalten sich Polymere gummiartig zäh, wobei zwischen amorphen und kristallinen Phasen unterschieden wird.

In der amorphen Phase ist eine ungehinderte Bewegung der Makromoleküle möglich, Verschlaufungen können abgleiten und verrutschen. Die Entropieelastizität beruht auf dem Bestreben der Moleküle, eine verknäulte Form, die aus statistischer Hinsicht die wahrscheinlichste Form ist, anzunehmen. Wird das Netzwerk von außen beansprucht, so

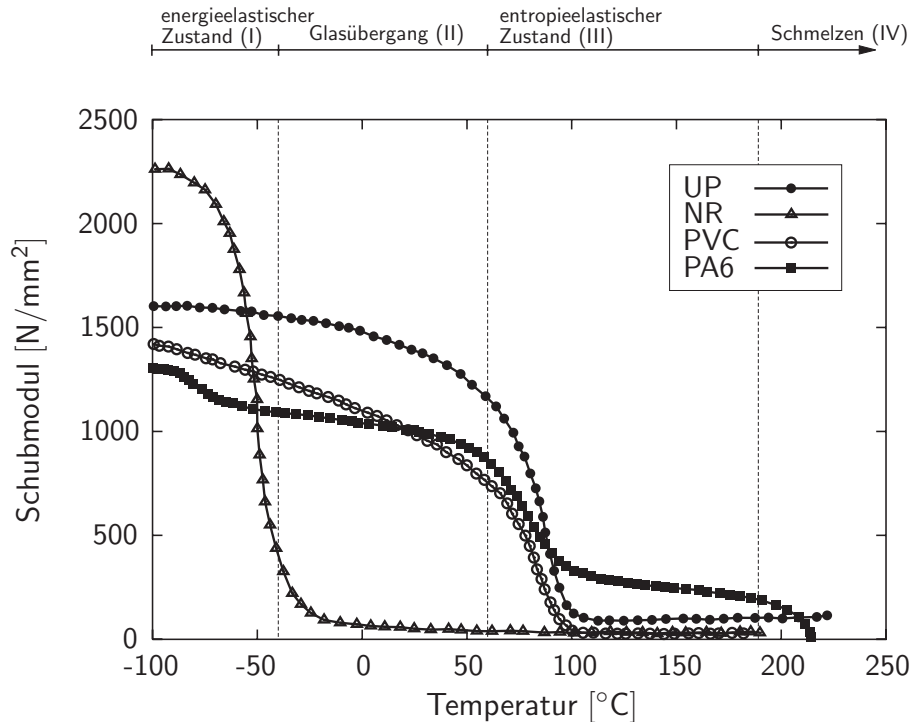


Abbildung 2.2. Zustands- und Übergangsbereiche: Schubmodulverlauf eines eng vernetzten Duroplasten (UP), schwach vernetzten Elastomeren (NR), amorphen (PVC) und teilkristallinen (PA6) Thermoplasten.

- (I) Energieelastischer Zustand der amorphen und kristallinen Phase,
- (II) Glasübergang der amorphen Phase,
- (III) entropieelastischer Zustand der amorphen Phase, die kristalline Phase liegt nach wie vor im energieelastischen Zustand und
- (IV) Schmelzen der kristallinen Phase.

bedeutet dies ein Abweichen von der wahrscheinlichsten Form und somit eine geringere Entropie. Diese Änderung der Entropie bewirkt eine rücktreibende Kraft, die bestrebt ist, das Netzwerk in die ursprüngliche Form zurückzuführen.

In der kristallinen Phase können Strukturen von dem Ausgangszustand nicht abweichen, sondern nur schmelzen. Daher ergibt sich ein Nebeneinander der kristallinen Bereiche im energieelastischen und der amorphen Bereiche im gummielastischen Zustand. Der Abfall des Schubmoduls vom energieelastischen in den entropieelastischen Zustand bei zunehmender Temperatur wird durch die Anzahl der Vernetzungsstellen, den Kristallisationsgrad, den Verschlaufungsgrad sowie die Größe der Bindungskräfte bestimmt. Werden die Mechanismen zum Zusammenhalten der Atome durch erhöhte Temperatur überwunden, so endet der relativ stabile Gummizustand, bei vernetzten Duroplasten und Elastomeren erst nach irreversibler Zerstörung der Ketten durch hohe Temperaturen (vgl. Abbildung 2.2).

Der Unterschied zwischen dem energieelastischen und dem entropieelastischen Zustand liegt darin, dass, wenn beispielsweise im Vergleich ein Gummimaterial und eine Stahlprobe verformt werden, sich in der Stahlprobe der Atomabstand ändert, in der Gummiprobe hingegen werden die Kettenabschnitte zwischen den Vernetzungspunkten gestreckt. Werden nun beide Materialproben bei konstanter Belastung erwärmt, so dehnt sich die Stahlprobe weiter aus, die Gummiprobe zieht sich jedoch wieder zusammen. Die

Ursache für dieses Verhalten liegt darin begründet, dass die gestreckten Makromolekülabschnitte zwischen den Vernetzungspunkten zu Schwingungen angeregt werden, wobei Zugkräfte auf die Vernetzungsstellen ausgeübt werden, so dass sich die Polymerkette zusammenzieht. Es handelt sich in diesem Fall also um eine reine Entropieelastizität. Weiterhin stellt man fest, dass bei der Deformation von Gummi die im System geleistete Arbeit *vollständig* als Wärme an die Umgebung abgegeben wird. Entsprechend entzieht die gedehnte Gummiprobe bei Entlastung der Umgebung denselben Wärmebetrag. Diese beiden Effekte zusammen nennt man den *Gough-Joule-Effekt*, der erstmalig 1805 von GOUGH entdeckt und dann später von JOULE 1859 bestätigt wurde.

Der Glasübergangsbereich bezeichnet den Übergang vom energieelastischen in den gummielastischen Zustand. Dieser Bereich erstreckt sich hier über 10° bis 40° C, wobei sich der Schubmodul um das 10– bis 1000–fache ändert. Die Temperatur, bei der sich die Eigenschaften am deutlichsten ändern, nennt man die Glasübergangstemperatur T_g . Der Name der Glasübergangstemperatur rührt von der Tatsache her, dass Polymere im energieelastischen Bereich einen dem Glas ähnlichen Zustand aufweisen und diesen beim Erweichen verlieren, bzw. in den zähen Zustand übergehen. Diesen Übergangsbereich findet man nur bei amorphen Polymeren bzw. in der amorphen Phase teilkristalliner Thermoplaste.

Auch der Schmelzbereich ist zum einen dadurch gekennzeichnet, dass er sich über einen größeren Temperaturbereich erstreckt und zum anderen durch die Tatsache, dass auf der Mikroebene des Materials ganze Makromoleküle gegeneinander verschoben werden können, da mit zunehmender Bewegung der Makromoleküle die Verschlaufungen leichter gelöst werden. Der Übergang vom Schmelzbereich in den Schmelze- bzw. Fließzustand ist kontinuierlich, so dass das Material mit zunehmender Temperatur von einer zusammenhaltenden Masse in eine Konsistenz von zunächst zähen und dann fließenden Zustand übergeht.

2.2 Aufbau polymerer Materialien

2.2.1 Struktur der Makromoleküle

Polymere können unterschiedliche Strukturen bilden, wobei der Aufbau des Makromoleküls als auch die Anordnung dieser untereinander entscheidend ist. Bei der Beschreibung der Makromoleküle unterscheidet man drei Begriffe,

- Konstitution, das chemische Aufbauprinzip eines Makromoleküls aus den Atomen,
- Konfiguration, die räumliche Anordnung der Atome bzw. Atomgruppen bei identischem Aufbauprinzip eines Makromoleküls sowie
- Konformation, die räumliche Gestalt, welche die Makromoleküle gleicher Konfiguration durch Umklappen oder Drehen um die Bindungsachse annehmen.

Das Grundgerüst der kovalent gebundenen Atome in den Makromolekülen besteht in der Regel aus Kohlenstoffatomen. Sechs Elektronen bewegen sich auf drei Bahnen, den Orbitalen², um den Kern des C-Atoms. Durch eine chemische Bindung des Kohlenstoffatoms

²Orbitale werden als solche Raumbereiche bezeichnet, in denen die Elektronen eine hohe Aufenthaltswahrscheinlichkeit haben.

an ein anderes Atom wird Energie frei. Um den Energieinhalt der Bindung zu minimieren und gleichzeitig die freigewordene Energie aus der chemischen Bindung zu maximieren, ist das Atom bestrebt, so viele Bindungen wie möglich einzugehen. Bei der chemischen Bindung zwischen C- und H-Atomen überlagern sich die verschiedenen Orbitale und bilden so vier Überlagerungsorbitale. Da die Elektronen alle eine negative Ladung besitzen, sind sie bestrebt, einen größtmöglichen Abstand zueinander einzunehmen. Abbildung 2.3 stellt die daraus entstehende Tetraederanordnung dar. Der so zwischen

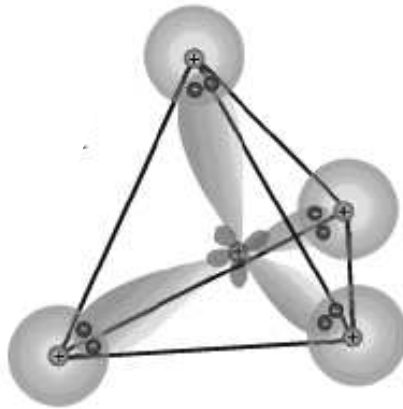


Abbildung 2.3. Tetraederanordnung von Überlagerungsorbitalen um ein C-Atom in Form der räumlichen Elektronenwolkenstruktur

den Bindungsachsen entstehende Winkel beträgt als Tetraederwinkel 109.5° . Da die Bindung der verschiedenen Atome durch Überlappung der Orbitale der beteiligten Atome erfolgt, ist der Tetraederwinkel gleichzeitig der Winkel zwischen den einfach gebundenen C-Atomen sowie den seitlich an diesen angebundenen anderen Atomen und wird als Valenzwinkel bezeichnet. Aus diesem Grund weist die Hauptkette der aus C-Atomen aufgebauten Makromoleküle keine gradlinige, sondern eine zickzackförmige Gestalt auf.

Die einfachste Tetraederanordnung findet man beim Methan CH_4 , bei dem an den vier Valenzen des C-Atoms je ein H-Atom angebunden ist. Die Länge zwischen den H-Atomen und den Kohlenstoffatomen beträgt 0.11 nm , der Abstand der H-Atome untereinander etwa 0.18 nm . Ein Ethanmolekül entsteht, wenn zwei Methanmoleküle in der Form miteinander verbunden werden, indem man von jedem Molekül ein H-Atom entfernt und die so entstehenden freien Valenzen verbindet. Eine Abstoßung der H-Atome findet dann statt, wenn der Abstand der Atomzentren kleiner als ihr zweifacher van

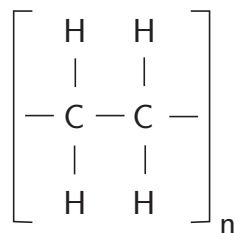


Abbildung 2.4. Monomereinheit des Polyethylens (PE)

der Waals-Radius³, in diesem Fall kleiner als 0.24 nm, ist. Lagert man hinreichend viele CH₂-Gruppen zwischen den beiden Ethanhälften, so erhält man das lineare Polyethylen (PE) (vgl. Abbildung 2.4). Der in Abbildung 2.4 dargestellte Index n gibt den Polymerisationsgrad, das heißt wie viele Monomereinheiten zum Makromolekül zusammengefasst werden, an. Beim Polyethylen können dies 3000 bis 60000 Monomereinheiten sein.

2.2.2 Haupt- und Nebenvalenzbindungen

Die einzelnen Makromoleküle werden untereinander sowie in sich durch so genannte Valenzbindungen zusammengehalten. Dabei unterscheidet man zwei Arten von Valenzen:

- Hauptvalenzen (chemische Bindungen) und
- Nebenvalenzen (physikalische Bindungen).

In diesem Zusammenhang ist die Bindungsenergie von großer Bedeutung. Die Bindungsenergie ist definiert als die Energiedifferenz zwischen aneinander gebundenen Teilchen gegenüber dem Zustand, in dem die Teilchen getrennt sind. Anders ausgedrückt, beschreibt die Bindungsenergie diejenige Energie, die einer Bindung zugeführt werden muss, um diese aufzuheben (Dissoziationsenergie).

In Makromolekülen sind einzelne Atome durch feste chemische Hauptvalenzbindungen (primäre Bindungen) miteinander verbunden. Dazu gehören zum einen die ursprünglichen Bindungen innerhalb des Monomers, als auch diejenigen, die bei der Polymerisation zwischen den Monomeren neu entstehen. Diese Art der Bindungen findet man auch zwischen den einzelnen Polymerketten wieder. Diese Hauptvalenzbindungen sind kovalente Bindungen, die auf dem Bestreben der Atome nach einer aufgefüllten äußeren Schale beruhen. Bei Polymeren sind die Elektronen auf Grund der kovalenten Bindungen relativ fest an die Atome gebunden, was dazu führt, dass Polymere gute elektrische Isolatoren sind und Wärme schlecht leiten. Durch beispielsweise thermische, oxidative oder radioaktive Belastung können Hauptvalenzbindungen zerstört werden, was sich durch einen Abbau der Molekülketten äußert. Des Weiteren kann eine Spaltung der Bindungen durch chemische oder mechanische Belastung erfolgen.

Demgegenüber stehen die Nebenvalenzbindungen (sekundäre Bindungen). Sie bewirken auf Grund physikalischer Bindungskräfte wie beispielsweise

- Dipol-Dipol-Kräfte,
- Induktionskräfte,
- Dispersionskräfte sowie
- Wasserstoffbrücken

den Zusammenhalt der untereinander nicht chemisch gebundenen Makromoleküle. Nebenvalenzbindungen wirken sowohl innerhalb von Makromolekülen als auch zwischen den Makromolekülen selbst. Sie sind neben den Hauptvalenzbindungen zwischen den einzelnen Ketten von Duroplasten und Elastomeren zu finden, wo sie ein zu weites Auseinandergleiten dieser Kette verhindern. Im Vergleich zu den Hauptvalenzbindungen, die eine

³Als van der Waals-Radius eines Atoms bezeichnet man den Radius einer gedachten harten Kugel, welche als Modell für das Atomverhalten herangezogen wird. Van der Waals-Radien werden durch die Abstände nichtverbundener Atompaare in Kristallen ermittelt.

Bindungsenergie von 40 – 800 kJ/mol aufweisen, liegt die Bindungsenergie der Nebenvalenzbindungen bei 2 – 20 kJ/mol.

Chemische und physikalische Bindungen innerhalb eines Makromoleküls beschreiben die inner- oder auch intramolekularen Bindungen. Wirken sie zwischen verschiedenen Makromolekülen, so bezeichnet man sie als intermolekulare Bindungen.

2.2.3 Reaktion vom Monomer zum Polymer

Wie schon im vorherigen Text erwähnt, besteht eine einzelne Polymerkette aus der Aneinanderreihung vieler Monomere. Das so entstandene Makromolekül wird dann auch als Polymer bezeichnet. Dieser Prozess der Aneinanderreihung von Monomeren wird als Polymerisation bezeichnet und lässt sich in drei Gruppen,

- die Polymerisation,
- die Polykondensation und
- die Polyaddition

einteilen. Alle drei Verfahren werden unter dem Begriff der Polymerisation zusammengefasst, so dass der Begriff der Polymerisation doppelt Verwendung findet.

Bei den Polymerisationsarten unterscheidet man zwischen der radikalischen Polymerisation, der ionischen Polymerisation und der Polyinsertion. Jede dieser drei Polymerisationsarten ist durch die drei Schritte der Startreaktion, der Wachstumsreaktion und der Abbruchreaktion gekennzeichnet. Dabei ist die Wachstumsgeschwindigkeit sehr viel größer als die Startgeschwindigkeit, weil das Auflösen des ersten Reaktionsschrittes zur Bindung eines reaktionsfähigen Radikals oder Ions im Allgemeinen eine höhere Aktivierungsenergie erfordert als die darauffolgenden Wachstumsschritte beim Aneinanderreihen weiterer Monomere.

Weisen die Monomere bifunktionelle Endgruppen auf, so ergeben sich linienförmige Polymere. Sind dagegen mehrere bindungsfähige Gruppen vorhanden, so bilden sich vernetzte Polymere. Thermoplaste bestehen daher aus bifunktionellen Monomeren, während Duroplaste oder Elastomere tri- oder mehrfunktionelle Monomere aufweisen und so vernetzte Polymere bilden. Zur genaueren Beschreibung dieser Strukturprinzipien sei an dieser Stelle auf Kapitel 2.1.1 verwiesen.

Bei der Polykondensation wird das Molekül schrittweise durch Reaktion der Endgruppen von Monomeren aufgebaut und zeichnet sich somit durch eine Stufenreaktion aus. Die Besonderheit bei der Polykondensation ist die Abspaltung von Wasser bzw. Alkohol. Dies hat zur Folge, dass erstens Wärme abgeführt wird, zweitens die Prozessdurchführung das Entfernen der Nebenprodukte vorsehen muss und letztlich im Polymer verbleibende Abgangsmoleküle die Materialeigenschaften verändern können. Typische durch die Polykondensation entstandene Polymere sind Silikone (Si), Polycarbonate (PC), Polyester (PBT und PET) und Phenolharze (PF).

Die dritte Polymerisationsart ist die Polyaddition. Bei der Polyaddition wandern einzelne Atome, meist Wasserstoff, von einer Monomerart zur anderen, um sich kovalent zu binden. Die Polyaddition tritt im Allgemeinen bei stark vernetzten Polymeren auf.

Vergleicht man die drei Polymerisationsarten miteinander, so ergeben sich folgende prinzipielle Unterschiede. Die Polymerisation ist eine Kettenreaktion, bei der an ein wachsendes Kettenende nur ein Monomer angelagert wird. Die Aktivierungsenergie dieser Reaktion ist sehr viel größer als die Energie für das weitere, ausgesprochen schnelle Kettenwachstum. Die Reaktionsmischung setzt sich aus Reaktionsmittel, Monomeren, fertigen Polymeren und wachsenden Ketten zusammen. Nach Abschluss des Kettenwachstums findet keine weitere Änderung des Polymers statt.

Auf der anderen Seite dieses Vergleiches stehen die Polykondensation und die Polyaddition, beide Polymerisationsarten sind Stufenreaktionen. Die Reaktionswahrscheinlichkeit jedes Kettenendes ist gleich, was bedeutet, dass sowohl Monomer mit Monomer, Monomer mit Polymer und Polymer mit Polymer reagieren kann. Die Aktivierungsenergie für jede Teilreaktion weist die identische Größe auf, das Kettenwachstum ist häufig sehr langsam. Bei der reversiblen Polykondensation, wie sie beispielsweise bei Polyester oder Polyamid zu finden ist, finden Austauschreaktionen der Kettenenden mit den Bindungen innerhalb der Kette statt, wodurch sich die mittleren Molekulargewichte und deren Verteilung ändern können.

2.3 Struktur polymerer Materialien

Polymere Werkstoffe lassen sich im Wesentlichen in drei strukturelle Gruppen, (I) die homogenen, (II) die heterogenen Polymere sowie in die Gruppe (III) der heterogenen Verbundwerkstoffe einteilen. Weist das makroskopische Material an allen Punkten die gleichen Eigenschaften auf, das heißt sind keine unterschiedlichen Eigenschaften bedingt durch verschiedene Makromolekülararten vorhanden, so bezeichnet man dieses Material als *homogen*. In diesem Zustand ist es dennoch möglich, dass unterschiedliche Aggregatzustände vorhanden sind. Demgegenüber bezeichnet man ein Material als *heterogen*, wenn es aus mindestens zwei chemisch verschiedenen, meist organischen Stoffen besteht. Die häufig zu makroskopischen Einheiten zusammengefassten Stoffe können chemisch oder physikalisch untereinander gebunden sein. Besteht das Material aus mindestens zwei chemisch unterschiedlichen Stoffen, wobei einer ein kohärenter Stoff ist, so handelt es sich um einen Verbundwerkstoff. Sie unterscheiden sich meist stark im Materialverhalten im Vergleich zu dem kohärenten Stoff.

2.3.1 Homogene Polymere

Bei homogenen Polymeren unterscheidet man drei Zustände, den

- amorphen,
- kristallinen und den
- vernetzten Zustand.

Der amorphe Zustand ist dadurch gekennzeichnet, dass die Polymerketten willkürlich angeordnet sind. Es sind keinerlei regelmäßige Abstände zwischen den Ketten, sowie keine regelmäßige Anordnung oder Orientierung der Ketten zu erkennen. Polymere dieser Art sind beispielsweise Styrol-Acrylnitril (SAN), Polymethylmethacrylat (PMMA), Polyvinylchlorid (PVC) und Polystyrol (PS). Amorphe Polymere bilden sowohl in der Schmelze als auch im festen Zustand Knäuel. Diese Knäuel haben alle etwa die gleiche Größe. Die Dichte eines Makromoleküls im Knäuelzustand macht etwa ein Hundertstel der

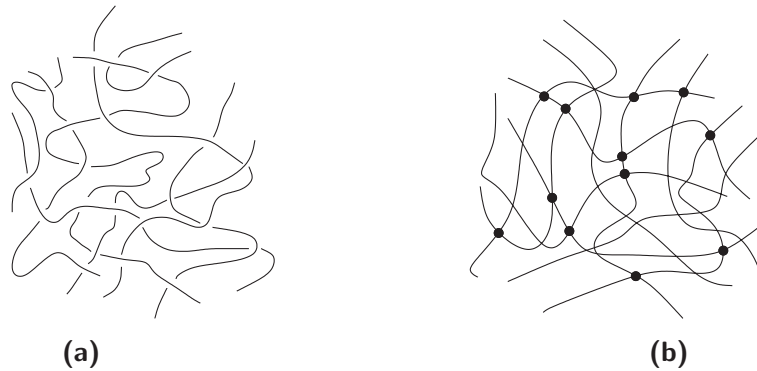


Abbildung 2.5. Knäuel-Strukturen: (a) amorphes, unvernetztes Polymer mit Verschlaufungen und (b) leicht vernetztes Polymer mit Vernetzungspunkten

Dichte normaler Kunststoffe aus. Daraus lässt sich ableiten, dass sich die Polymerketten vielfältig durchdringen, siehe Abbildung 2.5 (a). Bei diesen Durchdringungen können sich Ketten an bestimmten Stellen miteinander durch Vernetzungspunkte verbinden (vgl. Abbildung 2.5 (b)). Verschlaufungen und Verhakungen der einzelnen Polymerketten entstehen, wenn eine bestimmte Anzahl von Monomereinheiten erreicht wird und somit die Länge der Kette relativ groß ist. Dabei sind die zwischen den Verhakungen entstehenden Kettenlängen so groß, dass sie sich weitestgehend wie individuelle Ketten verhalten. Beispiele für diese Polymere sind Polyurethan (PUR), Naturkautschuk (NR) und Styrol-Butadien-Kautschuk (SBR).

Der zweite strukturelle Zustand ist der kristalline Zustand. Bei der Struktur der teilkristallinen Thermoplaste ist der Energieaustausch mit der Umgebung zugelassen, das heißt es handelt sich um ein nicht abgeschlossenes System. Dieser Zustand lässt sich durch die freie Enthalpie $\Delta G = \Delta H - T \cdot \Delta S$, welche die zu einer Arbeitsleistung aus einer Reaktion maximal verfügbare Energie beschreibt, kennzeichnen. Hierin beschreibt ΔH die Änderung der Enthalpie, ΔS die Entropiedifferenz und T die Temperatur. Je niedriger die freie Enthalpie ist, desto stabiler ist der Zustand. Die Wahrscheinlichkeit der möglichen Zustände steuert dabei die Entropie des Systems, wobei die Ordnungszunahme der Polymerketten im Kristallit zur Abnahme der Entropie führt. Dabei ist die Entropie eines einzelnen, freien Moleküls größer als die in einem Kristallit fixierten. Wie der Name des teilkristallinen Thermoplastes sagt, ist das Material teils kristallisiert, teils amorph. Die nicht kristallisierten Kettenabschnitte haben immer noch die Möglichkeit sich zu bewegen, wodurch die Entropieänderung zu erklären ist.

Die unterschiedlichen Bereiche der teilkristallinen Thermoplaste ergeben sich, wie in Abbildung 2.6 dargestellt, aus den Faltungsbögen der in die Kristallite zurücklaufenden Ketten, von Kristallit zu Kristallit durchlaufenden Ketten und freien Kettenenden. Diese amorphen Bereiche sind diejenigen Bereiche, in denen die Enthalpie und die Entropie wesentlich größer sind als in den kristallinen Bereichen.

Das Materialverhalten von teilkristallinen Thermoplasten ist, wie bei nahezu allen Polymeren, nichtlinear, zeigt aber nicht den ausgeprägte S-förmigen Kurvenverlauf, wie man ihn von den Elastomeren her kennt (vgl. Abbildung 2.8).

Abbildung 2.7 zeigt die Spannungs-Dehnungs-Kurve teilkristalliner Thermoplaste

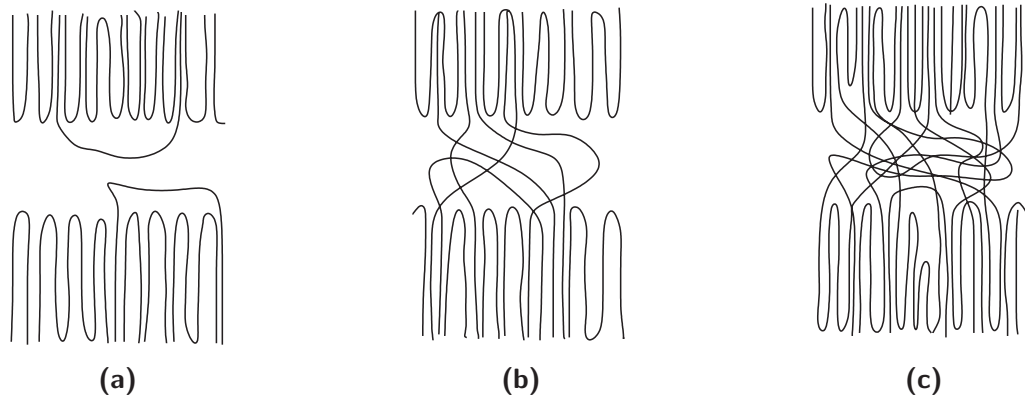


Abbildung 2.6. Idealisierte Darstellungen nichtkristalliner Bereiche zwischen den Kristalliten: (a) Ketten, die von Kristallit zu Kristallit verlaufen, (b) gefaltete, rücklaufende und durchlaufende Ketten und (c) Schleifen aus gefalteten Ketten

in Abhängigkeit von der sich ändernden Mikrostruktur. Im undeformierten Zustand zeigt das Material die typische Gestalt, in Form von teils kristallinen und teils amorphen Bereichen. In der ersten Phase der Belastung, die nahezu linear ist, verrutschen einige Verhakungen in den amorphen Bereichen, bis dann in der zweiten Phase die ersten Ketten in den kristallinen Bereichen reißen und aus diesen herausgezogen werden. In der dritten Phase brechen ganze kristalline Bereiche auf und richten sich in Belastungsrichtung aus. In dieser Phase ist immer noch zwischen kristallinen und amorphen Bereichen zu unterscheiden. In der letzten Phase wird die nun stark in Belastungsrichtung orientierte Mikrostruktur weiter verformt, wobei vor allem die Ketten der amorphen Bereiche gedehnt werden, bevor sie letztendlich komplett versagen. Dies führt zum Versagen des gesamten Materials. Nach Erreichen der Streckgrenze (vgl. Abbildung 2.7) ist das Material zum einen nicht mehr rein elastisch, sondern plastisch. Zum anderen ist der Werkstoff nicht mehr isotrop, sondern anisotrop, da sich auf der Mikroebene die Ketten in

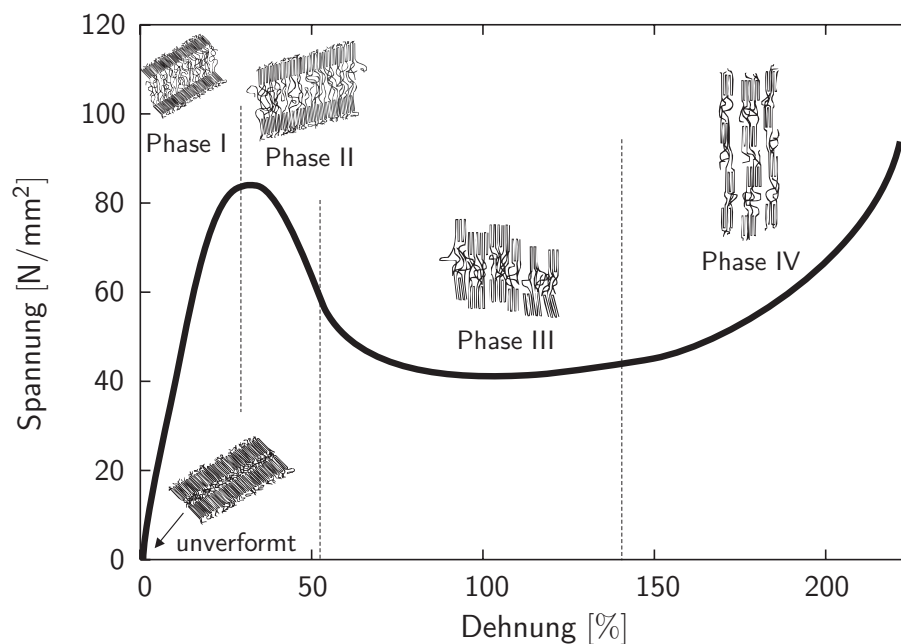


Abbildung 2.7. Spannungs-Dehnungs-Kurve eines teilkristallinen Thermoplasten: 4 Deformationsphasen

Belastungsrichtung ausgerichtet haben. Dieses Materialverhalten ist ein spezielles und in dieser Form nur bei teilkristallinen Thermoplasten zu finden. Bei Elastomeren hingegen ist das Materialverhalten über den gesamten Verformungsbereich nahezu elastisch und isotrop, siehe Abbildung 2.8.

Duroplaste sind Polymere, die den dritten, hier diskutierten strukturellen Zustand, den vernetzten Zustand, aufweisen. Dabei zeichnen sich Duroplaste durch eine sehr starke Vernetzung aus, was zu einem steifen und teils spröden, aber auch temperaturbeständigen Materialverhalten führt. Duroplaste sind nicht schmelzbar, da sich bei entsprechender Wärmezufuhr zwar physikalische Bindungen lösen können, aber chemische Bindungen ein Abgleiten voneinander verhindern. Wichtige Vertreter der Duroplaste sind beispielsweise Acrylharze und Silikonharze, Harnstoffharze (UF), Phenolharze (PF), Epoxidharze (EP) oder Polyesterharze (UP).

Elastomere gehören ebenfalls der Gruppe der vernetzten Polymere an. Jedoch weisen sie eine weitaus schwächere Vernetzung im Vergleich zu den Duroplasten auf, was zu einer großen Verformbarkeit des Netzwerkes einschließlich der Verhakungen und Verschlaufungen sowie die Fähigkeit zur schnellen Rückstellung nach der Entlastung führt.

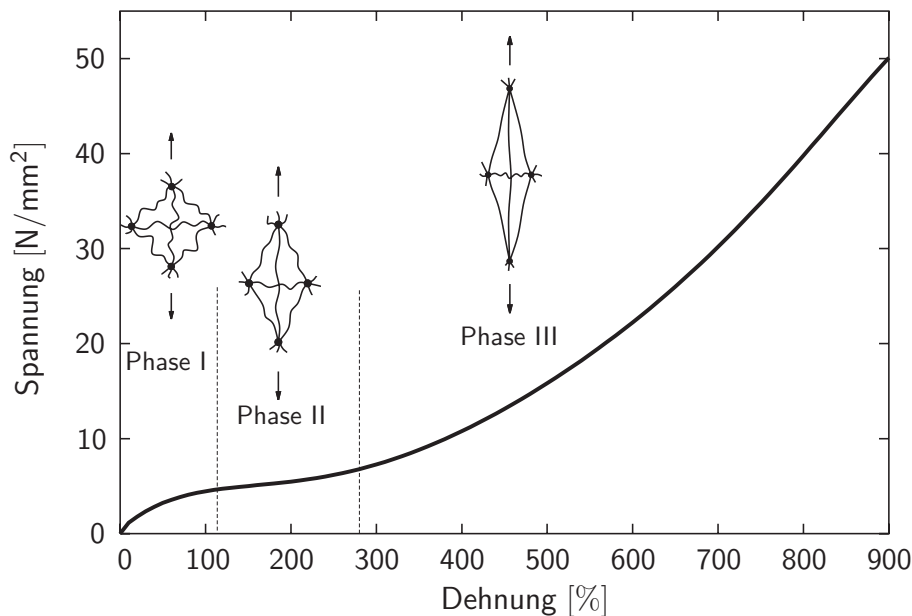


Abbildung 2.8. Spannungs-Dehnungs-Kurve eines Elastomers: 3 Deformationsphasen

Das Verformungsverhalten von Elastomeren ist nichtlinear, Abbildung 2.8 zeigt einen typischen Spannungs-Dehnungs-Verlauf. Bei einem uniaxialen Zugversuch beispielsweise zeigt das Material keine ausgeprägte Steckgrenze, jedoch einen Wendepunkt. Beginnend mit der ersten Phase I, gekennzeichnet durch eine Anfangssteifigkeit, setzen bei Erreichen einer kritischen Dehnung Gleitprozesse ein, die verantwortlich für die verringerte Steigung in der zweiten Phase II sind. Dabei werden die Kettensegmente zwischen den Vernetzungspunkten in Richtung der Belastung ausgerichtet. Wird die Materialprobe weiter belastet (Phase III), kommt es zu einer so genannten Dehnungskristallisation der Kettensegmente in Abhängigkeit vom molekularen Aufbau des Elastomers. Die nun

in Belastungsrichtung ausgerichteten, stark gespannten und auch teils kristallisierten Kettenabschnitte führen zu einer enormen Verfestigung des Materials, was sich in Abbildung 2.8 durch eine große Spannungssteigerung äußert. Sind die einzelnen Ketten-segmente schon fast völlig gestreckt, kann keine weitere Dehnung nur durch Verzerren der Valenz- und Rotationswinkel sowie Bindungsabstände realisiert werden.

2.3.2 Heterogene Polymere

Im Unterschied zu den homogenen Polymeren bestehen die heterogenen Polymere aus mindestens zwei chemisch unterschiedlichen Stoffen, die entscheidenden Einfluss auf das Gemisch haben. Die wichtigste Gruppe dieser Polymere ist die der Polymerblends⁴. Sie bestehen aus mehreren Komponenten, deren Eigenschaften makroskopisch differenzierbar sind. Polymerblends kommen auf Grund ihrer Eigenschaftsverbesserungen im Bereich von Zähigkeitssteigerung, Verarbeitbarkeit, Spannungsrissbeständigkeit oder Wärmeformbeständigkeit in unzähligen industriellen Bereichen zum Einsatz.

2.3.3 Heterogene Verbundstoffe

Besteht ein polymeres Material aus mindestens zwei chemisch unterschiedlichen Stoffen, so spricht man von heterogenen Verbundwerkstoffen, die in zwei Untergruppen, die

- faserverstärkten Verbundstoffe und die
- füllstoffverstärkten Verbundstoffe

einzuteilen sind.

Durch das Hinzufügen von Fasern in die Polymermatrix⁵ entstehen die so genannten faserverstärkten Verbundstoffe. Dabei können diese Fasern, je nach Anwendungsbe-reich beispielsweise Glas-, Aramid- oder Kohlenstofffasern sein. Voraussetzung für hochfeste und hochsteife faserverstärkte Verbundstoffe ist ein möglichst eng gepacktes, kontinuierliches Netzwerk. Der Steifigkeits- sowie Festigkeitsunterschied zwischen dem Verstärkungsmaterial und der Polymermatrix liegt etwa bei einem Faktor von 20 bis 30. Das Verstärkungsmaterial kann richtungsabhängig oder auch richtungsunabhängig in das Matrixmaterial eingebracht werden. Das heißt, wenn die Belastungsrichtung eines Bauteils aus Verbundmaterial bekannt ist, so wird man unter Umständen auch in dieser Richtung langfaserige Verstärkungsmaterialien einlegen. Wird das Material dagegen multiaxial oder mit sich ändernden Belastungsrichtungen belastet, so wird man eher kurzfasrige, in alle Richtungen gleichmäßig verteilte Fasern in das Matrixmaterial einbringen.

Die zweite Gruppe der durch Füllstoffe verstärkten Verbundstoffe ist gekennzeichnet durch das Hinzufügen von partikelähnlichen Stoffen, die zu einer Steifigkeitserhöhung des Grundmaterials, der Matrix, führen. Führt hingegen das Hinzufügen des Füllstoffes

⁴Polymerblend oder Blend ist die Bezeichnung für eine molekular verteilte oder mikroskopisch dispergierte Kunststofflegierung. Darunter versteht man also eine Mischung aus mindestens zwei Basispolymeren. Ziel der Blend-Technologie ist, die Vorzüge verschiedener Basispolymere in einem Werkstoff zu vereinen. Vereinzelt treten sogar synergetische Effekte ein. Ein bekanntes Blend mit synergetischem Effekt ist der Gehäusewerkstoff Bayblend (PC+ABS).

⁵Als Polymermatrix bzw. Matrixmaterial wird das *ungefüllte* Polymermaterial bezeichnet.

zu keiner Steifigkeitserhöhung, so kann dies auch aus Gründen einer angestrebten Kostenreduktion des Werkstoffes geschehen. Die Füllstoffe an sich sind feste organische oder anorganische Materialien, die in Kunststoffe dispergiert werden (vgl. Kapitel 6.1).

Eine wesentliche Voraussetzung für eine Verstärkungswirkung durch Hinzugabe von Füllstoffen ist ein höherer Elastizitätsmodul, eine höhere Festigkeit sowie Bruchdehnung, die etwa der Streckdehnung des Matrixmaterials entspricht. Wird der Elastizitätsmodul hingegen niedriger als der Matrix gewählt, so führt dies unter Umständen zu einer Verringerung der Eigenspannungen. Die Füll- und Verstärkungsstoffe sind durch ihre äußere Form gekennzeichnet und lassen sich in die drei folgenden Gruppen unterteilen

- eindimensional (faserähnlich),
- zweidimensional (Glimmer, Silikate, Talkum oder Graphit) und
- dreidimensional (Kreide, Glaskugeln, Ruß, Silikate, Metallpulver).

Die gebräuchlichsten füllstoffverstärkten Polymere sind die mit Rußpartikeln verstärkten. Abbildung 2.9 (aus: BERGSTRÖM & BOYCE 1999) zeigt typische mikroskopische Aufnahmen von rußverstärkten Polymeren mit unterschiedlichen Volumenanteilen von Ruß. In

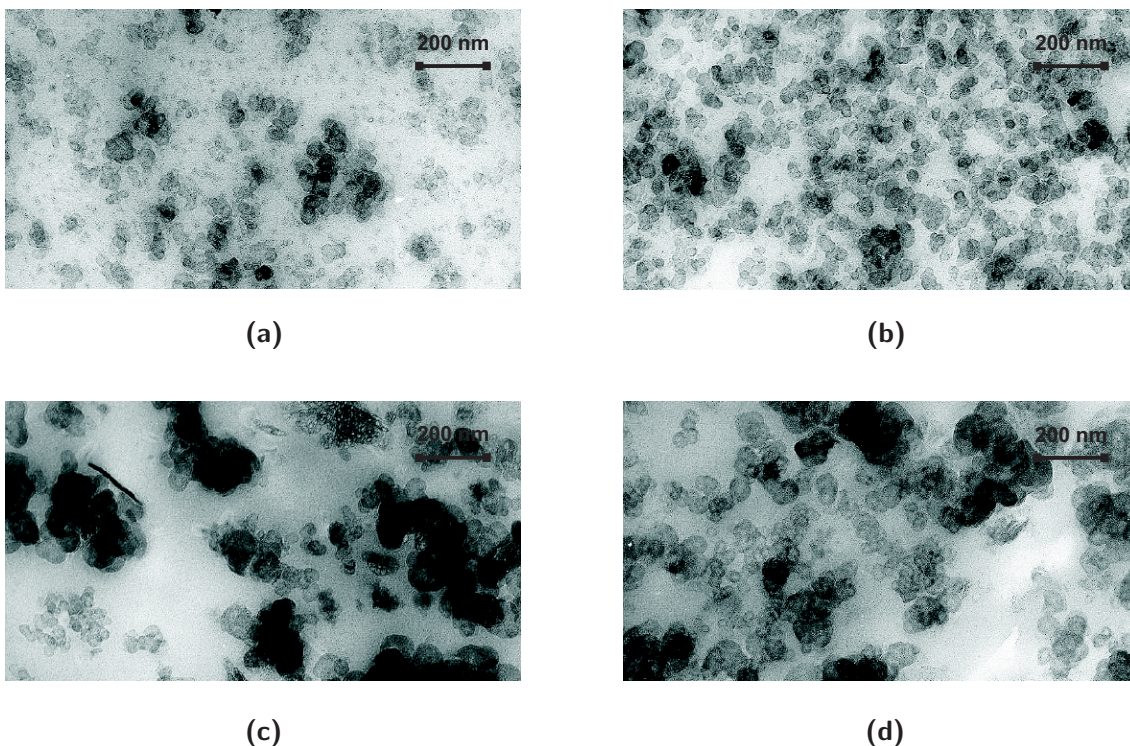


Abbildung 2.9. Mikroskopische Aufnahmen: (a) Naturgummi gefüllt mit 9vol% Ruß (N351), (b) Naturgummi gefüllt mit 24vol% Ruß (N351), (c) Chloroprenkautschuk gefüllt mit 7vol% Ruß (N600) und (d) Chloroprenkautschuk gefüllt mit 25vol% Ruß (N600)

diesen Abbildungen ist zu erkennen, dass die Form der Rußpartikel annähernd kugelförmig ist, wobei der durchschnittliche Durchmesser der Rußpartikel bei dem Naturgummi (Rußtyp: N351) bei 31 nm und bei dem Chloroprenkautschuk (Rußtyp: N600) bei 60 nm liegt. Weiterhin zeigt der Ruß im Naturgummi eine homogenere Verteilung als bei dem Chloroprenkautschuk. Bei dem Chloroprenkautschuk sind deutliche Anfänge von Clusterbildung zu erkennen.

Ideale Kette

Die einfachste chemische Struktur eines Makromoleküls ist diejenige einer langen Kette aus miteinander verknüpften Kettengliedern. Wirken zwischen den benachbarten Kettengliedern intermolekulare Kräfte, entstehen geordnete Gebilde wie beispielsweise Ketten, die sich durch ihre Helixform auszeichnen. Das Makromolekül nimmt dann kompakte Strukturen an, deren Gestalt von wurmähnlichen Ketten bis hin zu Stäbchen und Knäuel reichen kann. Wirken zwischen den benachbarten Kettengliedern *keine* intermolekularen Kräfte, so werden die Kettenatome auf Grund der mehr oder weniger freien Drehbarkeit um die Kettenbindungen statistisch im Raum verteilt sein. Die Gestalt einer solchen *idealen Kette* soll nun näher betrachtet werden.

Die Gestalt der idealen Kette ist die Grundlage der meisten Modelle, die im Bereich der Polymerphysik verwendet werden. Um die ideale Kette charakterisieren zu können, werden zunächst einige Molekülmodelle vorgestellt, die Auskunft über den statistischen Kettenendenabstand einer solchen Kette geben. In einem weiteren Schritt wird dann auf die Bestimmung der Kettenendenverteilung eingegangen, so dass es mit Hilfe dieser Informationen bis zu einem gewissen Grad möglich ist, die idealen Ketten mathematisch zu erfassen.

3.1 Flexibilitätsmechanismus der einzelnen Kette

Um die Vielzahl der möglichen Kettengestalten besser verstehen zu können, wird beispielhaft das Monomer des Polyethylens betrachtet. Der Abstand zwischen den Kohlenstoffatomen im Molekül ist überwiegend konstant und kann zu $l = 1.54 \text{ \AA}^1$ angegeben werden. Ein typischer Wert für die Abweichung dieser Länge liegt bei $\pm 0.05 \text{ \AA}$ und hat keinen Einfluss auf die Gestalt der gesamten Kette. Der Winkel zwischen den einzelnen Bindungen wird Tetraederwinkel genannt. Er weist einen Wert von 109.5° auf und ist als konstant zu betrachten. Der Bindungswinkel ϑ lässt sich aus der Differenz zwischen dem Tetraederwinkel und 180° berechnen. In Abbildung 3.1 (a) ist ein Ausschnitt einer Polyethylenkette schematisch dargestellt.

¹Ein Angström ist der 10milliardstel Teil eines Meters ($1 \text{ \AA} = 10^{-10} \text{ m}$). Abgekürzt: $\text{\AA}$

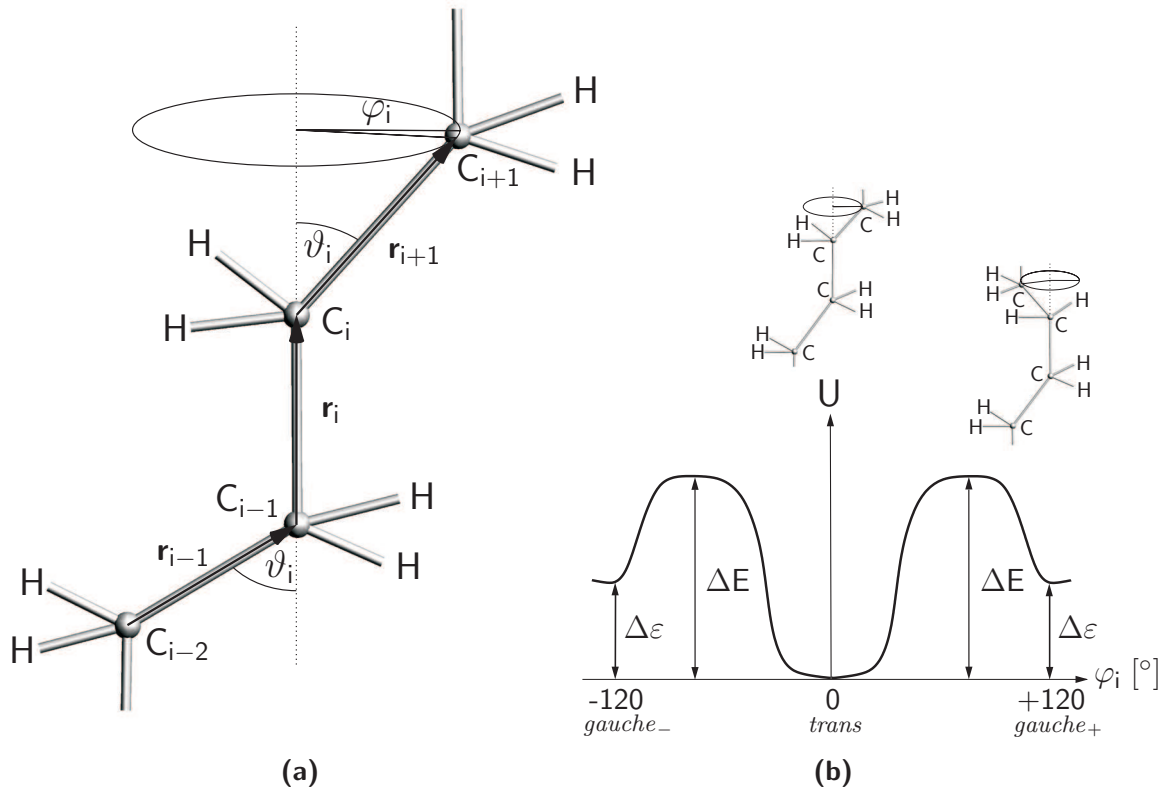


Abbildung 3.1. Schematische Darstellung eines Polyethylenkettenausschnitts: (a) Polyethylenkette und (b) Energiezustände mit dazugehörigen Kettenstellungen

Es ist zu erkennen, dass der Ursprung der Kettenflexibilität in der Variation des Rotationswinkels φ_i verwurzelt ist. Um diese Variationen zu beschreiben, werden die drei in einer Ebene liegenden Atome C_{i-2} , C_{i-1} und C_i betrachtet. Der Vektor $\mathbf{r}_i$, der die Atome C_i und C_{i-1} miteinander verbindet, repräsentiert zugleich die Rotationsachse für den Bindungsvektor $\mathbf{r}_{i+1}$. Würde der Wert des Rotationswinkels φ_i Null betragen, so wäre der Bindungsvektor $\mathbf{r}_{i+1}$ kollinear zu dem Bindungsvektor $\mathbf{r}_{i-1}$. Dieser Zustand wird auch als *trans*-Zustand des Rotationswinkels φ_i bezeichnet, siehe Abbildung 3.1 (b). Dieser *trans*-Zustand beschreibt den niedrigsten Energiezustand der vier aufeinanderfolgenden CH_2 Gruppen. Variiert man den Rotationswinkel, so führt dies zu einer Variation der Energie, wie in Abbildung 3.1 (b) dargestellt. Die zwei sekundären Minima liegen bei $\varphi_i = \pm 120^\circ$ und werden *gauche-plus* (g+) bzw. *gauche-minus* (g-) genannt. Die Energiedifferenz $\Delta\epsilon$ zwischen dem *gauche*- und *trans*-Zustand beschreibt die relative Wahrscheinlichkeit des sich in einem *gauche*-Zustand befindenden Rotationswinkels bei thermischem Gleichgewicht. ΔE ist die Energiebarriere zwischen *gauche*- und *trans*-Zustand.

Befinden sich alle Rotationswinkel im *trans*-Zustand, das heißt alle Rotationswinkel weisen den Wert Null auf, so führt dies zu dem Sonderfall einer linearen Polymerkette, dargestellt in Abbildung 3.2. In diesem Fall weist der Abstand der Kettenenden den maximalen Wert $r_{\max}$ auf. Dieser maximale Kettenendenabstand ist das Produkt aus der Anzahl der Bindungen n und deren projizierten Länge $l \cos \vartheta/2$, so dass sich die Konturlänge wie folgt berechnen lässt

$$r_{\max} = n l \cos \frac{\vartheta}{2}. \quad (3.1)$$

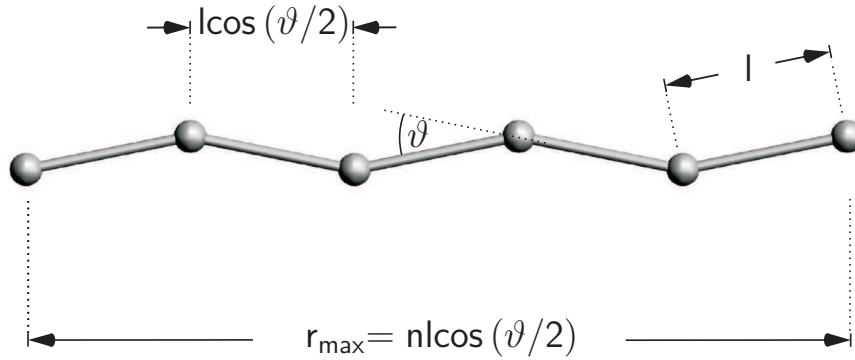


Abbildung 3.2. Zick-Zack-Kette im *trans*-Zustand ($\varphi_i = 0$)

Wie schon zuvor erwähnt, stellt der oben dargestellte Kettenzustand einen Sonderfall dar. Im Allgemeinen sind die Rotationswinkel unabhängig von der jeweiligen Bindung, so dass die aufeinander folgenden Rotationswinkel immer einen voneinander unterschiedlichen Wert aufweisen werden, das heißt $\varphi_i \neq \varphi_{i+1}$ (vgl. Abbildung 3.1 (a)). Demzufolge wird die Kettenendenlänge im Allgemeinen einen geringeren Wert als $r_{\max}$ aufweisen.

3.2 Molekülmodelle der idealen Kette

Die Gestalt einer linearen Kette kann je nach Abstraktionsgrad durch verschiedene Modelle beschrieben werden. Diese Modelle unterscheiden sich in der Anzahl der in Wechselwirkung stehenden Kettenatome sowie den Beschränkungen hinsichtlich der Tetraeder-, Bindungs- und Rotationswinkel. Alle Modelle basieren auf der Annahme, dass zwischen den einzelnen Ketten keine Wechselwirkung besteht (Definition der idealen Kette).

3.2.1 Segment-Kettenmodell

Das Segment-Kettenmodell² ist das einfachste Modell und basiert darauf, wie der Name schon sagt, dass sich die einzelnen Segmente unabhängig voneinander bewegen können, siehe auch KUHN 1934 und DOI 1996. Die Segmentlängen werden als konstant zu $l = |\mathbf{r}_i|$ angenommen.

Abbildung 3.3 zeigt eine solche idealisierte Kette. Die Kette besteht aus $n + 1$ Atomen A_i und aus n Segmenten bzw. Bindungen gleicher Länge. Der Vektor $\mathbf{r}_i$ beispielsweise stellt somit die Verbindung zwischen den Atomen A_{i-1} und A_i dar. Geht man nun davon aus, dass es sich bei der betrachteten Kette nicht nur um eine ideale Kette sondern auch um eine Kette mit einer hinreichend großen Segmentanzahl (Bindungsanzahl) handelt, so lässt sich der Kettenendenabstand als Summe aller n Vektoren zu

$$\mathbf{r}_n = \sum_{i=1}^n \mathbf{r}_i \quad (3.2)$$

darstellen. Da jede individuelle Kette unterschiedliche Ausrichtungen der Bindungsvektoren und somit auch unterschiedliche Kettenendenabstände aufweist, lässt sich mit Hilfe der statistischen Mechanik zeigen, dass der wahrscheinlichste Kettenendenabstand derjenige ist, bei dem Anfangs- und Endpunkt der Ketten zusammentreffen. Der durchschnittliche Kettenendenabstand ergibt sich damit zu Null

²engl.: free jointed chain model

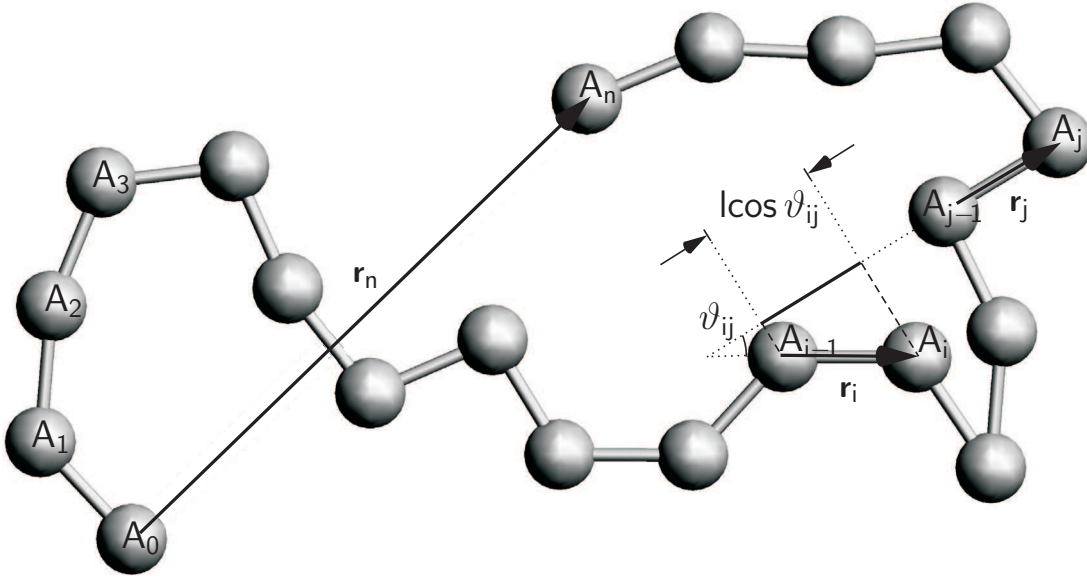


Abbildung 3.3. Idealisierte Gestalt einer frei beweglichen Polymerkette

$$\mathbf{r}_n = 0. \quad (3.3)$$

Der von Null verschiedene quadratische Kettenendenabstand ist

$$r^2 = \mathbf{r}_n \cdot \mathbf{r}_n = \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n \mathbf{r}_i \cdot \mathbf{r}_j. \quad (3.4)$$

Wenn, wie vorausgesetzt, alle Segmente die gleiche Länge aufweisen, kann das Skalarprodukt in Gleichung (3.4) unter Verwendung des Winkels ϑ_{ij} (vgl. Abbildung 3.3) zwischen den zwei Vektoren $\mathbf{r}_i$ und $\mathbf{r}_j$ zu

$$\mathbf{r}_i \cdot \mathbf{r}_j = l^2 \cos \vartheta_{ij} \quad (3.5)$$

umgeschrieben werden. Setzt man obige Beziehung in (3.4) ein so ergibt sich das Quadrat des durchschnittlichen Kettenendenabstandes zu

$$r^2 = \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n \mathbf{r}_i \cdot \mathbf{r}_j = l^2 \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n \cos \vartheta_{ij} = l^2 \sum_{i=1}^n \cos \vartheta_{ii} + l^2 \underbrace{\sum_{\substack{i,j=1 \\ j \neq i}}^n \cos \vartheta_{ij}}_{=0}. \quad (3.6)$$

Wenn man nun die schon oben erwähnten Einschränkungen berücksichtigt, dass sich bei dem frei beweglichen Kettenmodell alle Segmente unabhängig voneinander bewegen können, so bedeutet das für den Summenausdruck in (3.6), dass $\cos \vartheta_{ij} = 0$ für $i \neq j$ ist. Es stehen also nur n von Null verschiedene Terme in der Doppelsumme ($\cos \vartheta_{ij} = 1$) für $i = j$. Damit lässt sich das Quadrat des Kettenendenabstandes zu

$$r^2 = n l^2 \quad (3.7)$$

berechnen. Dieses Quadrat des Kettenendenabstandes ist die einfachste Möglichkeit, den Abstand der Kettenenden zu beschreiben. Die folgenden Modelle zeigen Möglichkeiten auf, diesen Abstand in Abhängigkeit von Segment- sowie Rotationswinkel zu berechnen. Dabei lassen sich diese Modelle auf den hier dargestellten Sonderfall des Segment-Kettenmodells reduzieren.

3.2.2 Kettenmodell mit freier Drehbarkeit der Kettensegmente

Das Modell mit freier Drehbarkeit³, siehe auch EYRING 1932 und GUTH & MARK 1934, basiert auf der Annahme, dass alle Rotationswinkel gleich wahrscheinlich im Bereich von $-\pi < \varphi_i \leq \pi$ auftreten und ignoriert somit die Variation des Potentials $U(\varphi_i)$ (vgl. Abbildung 3.1 (b)). Es wird davon ausgegangen, dass alle Bindungslängen sowie Bindungswinkel konstante Größen sind. Die Rotationswinkel werden als gleich wahrscheinlich und unabhängig voneinander angenommen. Unter Zuhilfenahme dieser Annahmen soll im Folgenden eine Durchschnittslänge für den Kettenendenabstand einer einzelnen idealen Kette berechnet werden. Abbildung 3.4 zeigt die schematische Darstellung einer solchen Kette.

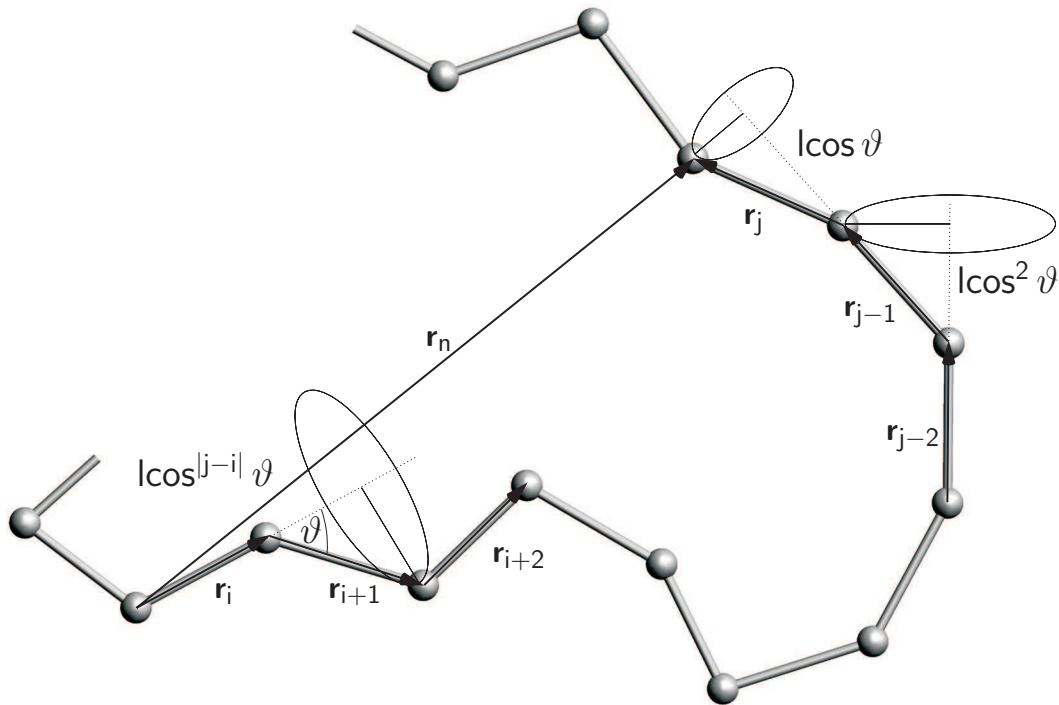


Abbildung 3.4. Idealisierte Gestalt einer frei rotierenden Polymerkette

Um das Quadrat des Kettenendenabstandes

$$r^2 = \mathbf{r}_n \cdot \mathbf{r}_n = \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n \mathbf{r}_i \cdot \mathbf{r}_j \quad (3.8)$$

zu berechnen, muss die Beziehung zwischen $\mathbf{r}_i$ und $\mathbf{r}_j$ bestimmt werden.

Dazu wird zunächst die Abhängigkeit zweier aufeinanderfolgender Vektoren $\mathbf{r}_j$ und $\mathbf{r}_{j-1}$ genauer betrachtet. Die Komponente von $\mathbf{r}_j$ senkrecht zu dem Vektor $\mathbf{r}_{j-1}$ beträgt auf Grund der Möglichkeit der freien Rotation des Rotationswinkels φ_i , sowie unter der Voraussetzung hinreichend langer Ketten, durchschnittlich Null. Die einzige Abhängigkeit zwischen den Vektoren kann durch $l \cos \vartheta$ beschrieben werden (vgl. Abbildung 3.4). Analog dazu lässt sich die Korrelation zwischen $\mathbf{r}_{j-1}$ und $\mathbf{r}_{j-2}$ durch $l \cos^2 \vartheta$ angeben. Da der Abstand zwischen den Kettenenden bestimmt werden soll, sind obige Überlegungen auf die zwei Vektoren $\mathbf{r}_i$ und $\mathbf{r}_j$ zu übertragen. Auf Grund der freien Rotation von

³engl.: freely rotating chain model

$|j - i|$ Rotationswinkeln ergibt sich der Faktor $(\cos \vartheta)^{|j-i|}$. Damit lässt sich die Beziehung zwischen $\mathbf{r}_i$ und $\mathbf{r}_j$ zu

$$\mathbf{r}_i \cdot \mathbf{r}_j = l^2 (\cos \vartheta)^{|j-i|} \quad (3.9)$$

darstellen und Gleichung (3.8) kann somit wie folgt umgeschrieben werden

$$r^2 = n l^2 + l^2 \sum_{i=1}^n \left(\sum_{k=1}^{i-1} \cos^k \vartheta + \sum_{k=1}^{n-i} \cos^k \vartheta \right). \quad (3.10)$$

Da der Ausdruck $(\cos \vartheta)^{|j-i|}$ schneller abfällt als die Anzahl der Bindungen zwischen den Vektoren $\mathbf{r}_i$ und $\mathbf{r}_j$ ansteigt, kann die Summe in (3.10) durch eine unendliche Reihe über k zu

$$\sum_{i=1}^n \left(\sum_{k=1}^{i-1} \cos^k \vartheta + \sum_{k=1}^{n-i} \cos^k \vartheta \right) \cong 2 \sum_{i=1}^n \sum_{k=1}^{\infty} \cos^k \vartheta = 2 n \sum_{k=1}^{\infty} \cos^k \vartheta = 2 n \frac{\cos \vartheta}{1 - \cos \vartheta} \quad (3.11)$$

ersetzt werden. Das Quadrat des Kettenendenabstandes lässt sich damit zu

$$r^2 = n l^2 \left(\frac{1 + \cos \vartheta}{1 - \cos \vartheta} \right) \quad (3.12)$$

ausdrücken und ist eine Funktion des Bindungswinkels ϑ , der Segmentlänge l und der Anzahl der einzelnen Segmente n je Kette.

Ein Sonderfall des oben beschriebenen Kettenmodells ist das Modell nach Kratky und Porod (vgl. KRATKY & POROD 1949 und POROD 1949), welches sich dadurch auszeichnet, dass es nur für kleine Bindungswinkel anzuwenden ist. Daher ist es ein gutes Modell für steife Polymere. Da dieses Modell für die vorliegende Arbeit weniger von Bedeutung ist, wird darauf nicht näher eingegangen.

3.2.3 Valenzwinkelmodell mit behinderter Drehbarkeit

Die Drehbarkeit um Kettenbindungen ist bei Polymerketten im Allgemeinen beliebig, somit zum einen unabhängig von der Polymerkette selbst aber auch zum anderen durch das Potential $U(\varphi_i)$, siehe Abbildung 3.1 (b), behindert. Eine solche Kette wird Valenzwinkelkette mit behinderter Drehbarkeit⁴ genannt, siehe SADRON 1946, BENOIT 1947, KUHN 1947 und ROUSE 1953.

Das Valenzwinkelmodell mit behinderter Drehbarkeit basiert auf den Annahmen, dass die Kettensegmente sowie die Bindungswinkel konstante Werte aufweisen. Des Weiteren sind die Werte der Rotationswinkel voneinander unabhängig, jedoch, wie der Name schon sagt, wird die Rotation der Segmente durch das Potential $U(\varphi_i)$, siehe Abbildung 3.1 (b), eingeschränkt. Die Wahrscheinlichkeit eines beliebigen Rotationswinkels φ_i ist proportional zu dem Boltzmann-Faktor $e^{-\frac{U(\varphi_i)}{kT}}$ ⁵. Bei einer realen Polymerkette werden die Rotationswinkel einen Wert im Bereich niedriger Energie einnehmen, wobei allerdings auch Winkelwerte, besonders bei durchschnittlicher Temperatur, im Bereich höherer Energie auftreten.

⁴engl.: chain with restricted rotation oder hindered rotation model

⁵Dabei beschreibt $k=1.380662 \cdot 10^{-23}$ J/K die Boltzmann-Konstante und T die thermodynamische Temperatur.

Im einfachsten Fall sind die Potentialschwellen jeder Bindung unabhängig von allen anderen. Die kleinste Einheit einer solchen Kette besteht somit aus drei Kettenbindungen bzw. vier Kettenatomen. Das Quadrat des Kettenendenabstandes ist ein Durchschnittswert und lässt sich für eine hinreichend große Segmentanzahl zu

$$r^2 = n l^2 \left(\frac{1 + \cos \vartheta}{1 - \cos \vartheta} \right) \left(\frac{1 + \cos \varphi}{1 - \cos \varphi} \right) \quad (3.13)$$

berechnen. $\cos \varphi$ beschreibt den durchschnittlichen Kosinus des Rotationswinkels, dessen wahrscheinliches Auftreten durch den Boltzmann-Faktor $e^{-\frac{U(\varphi)}{kT}}$ zu

$$\cos \varphi = \frac{\int_0^{2\pi} \cos \varphi e^{-\frac{U(\varphi)}{kT}} d\varphi}{\int_0^{2\pi} e^{-\frac{U(\varphi)}{kT}} d\varphi} \quad (3.14)$$

bestimmt werden kann.

Wie man an Gleichung (3.13) erkennen kann, ist dieses Modell das allgemeinste der hier vorgestellten Modelle. Bei geeigneter Wahl der Winkel, beispielsweise $\vartheta = 70.5^\circ$ und $\varphi = 109.5^\circ$, erhält man den gleichen Durchschnittswert für das Quadrat des Kettenendenabstandes r^2 wie beim Segmentkettenmodell, siehe Gleichung (3.7). In ähnlicher Weise, für beispielsweise $\varphi = 90.0^\circ$, lässt sich das Valenzwinkelmodell mit behinderter Drehbarkeit auf das Valenzwinkel-Kettenmodell mit freier Drehbarkeit, Gleichung (3.12), reduzieren.

3.3 Beschreibung der Kettenendenverteilung einer Polymerkette

Bis hierher wurde auf Modelle der einzelnen Kette eingegangen, die unter Zuhilfenahme unterschiedlicher Annahmen die Endenabstände einer Polymerkette beschreiben. Es ist nun von Interesse wie die einzelnen Kettenlängen im Raum verteilt sind. Die Modelle, die diese Verteilung beschreiben, basieren auf geometrischen Betrachtungen und lassen Einflüsse wie energetische Interaktionen der einzelnen Ketten sowie deren Segmente außer Acht.

Der mathematische Anspruch an das jeweilige Modell, das die Kettenendenverteilung beschreibt, steigt mit dessen Leistungsfähigkeit. So ist das grundlegendste Modell, das so genannte Gauß-Modell, mathematisch sehr einfach aufgebaut, liefert jedoch nur für moderate Streckungen zufriedenstellende Ergebnisse. Für höhere Streckungen hingegen, wie sie bei polymeren Materialien auftreten, muss auf andere Modelle zurückgegriffen werden. Daher wird in diesem Kapitel neben der Gauß-Kettenendenverteilung (kleine Streckungen) die Langevin-Kettenendenverteilung (große Streckungen) vorgestellt und diskutiert. Dabei wird im Fall des Gauß-Modells auf die Arbeit von KUHN 1934 und im Fall des Langevin-Modells auf die Arbeit von KUHN & GRÜN 1942 zurückgegriffen. Da diese Modelle grundlegend für die vorliegende Arbeit sind, werden die Herleitungen der beiden Modelle ausführlich nachvollzogen, diskutiert und teils, hinführend auf das in dieser Arbeit vorzustellende Modell, erweitert.

3.3.1 Gauß-Kettenendenverteilung

Um das Modell der Gauß-Kettenendenverteilung herleiten zu können, wird zunächst eine einzelne ideale Kette eines Polymers betrachtet, siehe Abbildung 3.5. Eine einzelne Poly-

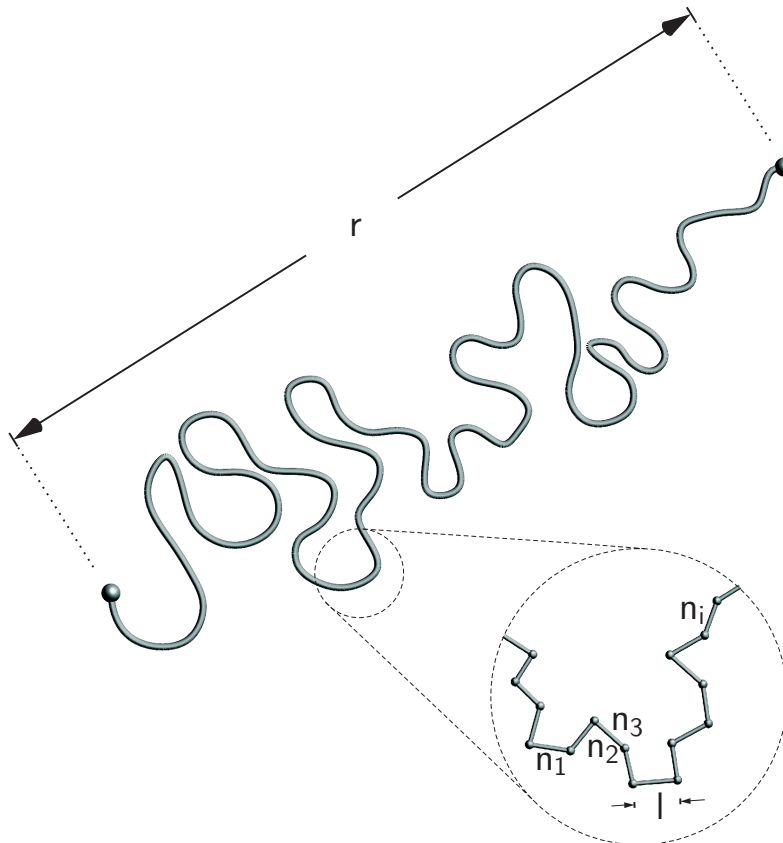


Abbildung 3.5. Einzelne Kette eines Polymers (Vergrößerung: n_i Kettensegmente der Länge l)

merkette besteht aus n stabförmigen Kettengliedern mit der einheitlichen Länge l , welche die chemischen Bindungen darstellen. Der Abstand zwischen dem Anfangspunkt und dem Endpunkt der Kette wird mit r bezeichnet.

Die einzelnen Kettenglieder der Kette sollen sich beliebig und völlig unabhängig von den Nachbargliedern im Raum ausrichten können. Diese Aussage stellt die Unabhängigkeit der Wahrscheinlichkeiten der Raumrichtungen einzelner Kettenglieder sicher (KUHN & GRÜN 1942). Dies führt dazu, dass die Kette eine völlig willkürliche und irreguläre Form annehmen kann, bei der die Entfernung r zwischen Kettenanfang und Kettenende sehr viel geringer ist als die *Konturlänge* $L_K = n l$. Die Konturlänge wird als die Länge bezeichnet, welche die Kette in ihrem maximal gestreckten Zustand einnimmt, und kann aus dem Produkt der Kettensegmentanzahl n und der Kettensegmentlänge l berechnet werden.

Ziel ist, die Wahrscheinlichkeitsdichte $p(r)$ des Kettenendenabstandes einer Einzelkette im dreidimensionalen Raum zu bestimmen. Dazu wird zunächst nur eine Raumrichtung, hier die z -Richtung, betrachtet. Danach folgt eine Erweiterung auf alle drei Raumrichtungen.

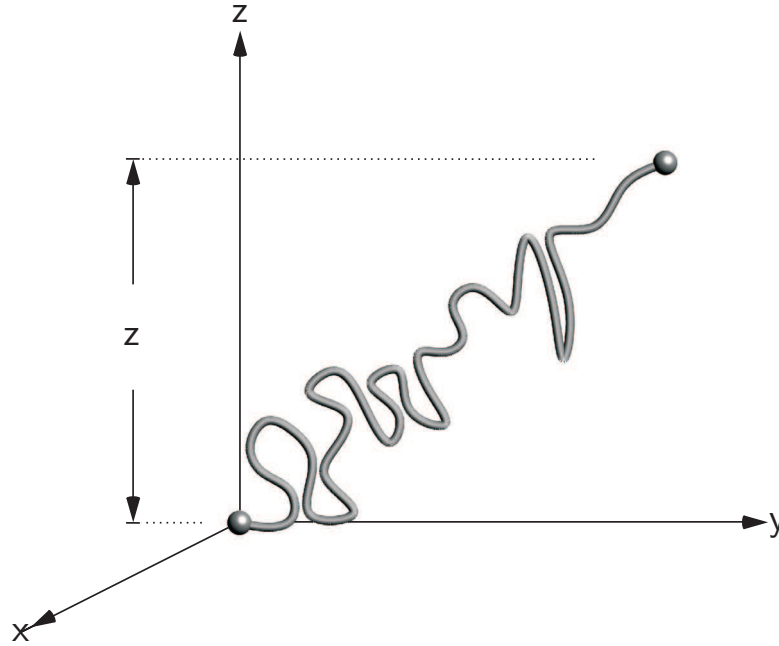


Abbildung 3.6. Kettenausdehnung in z -Richtung

Dabei wird ein kartesisches Koordinatensystem so eingeführt, dass ein Kettenende im Ursprung liegt (vgl. Abbildung 3.6).

3.3.1.1 Eindimensionale Betrachtung der statistischen Kettenendenverteilung

Um die Form einer beliebigen Kette beschreiben zu können, ist es notwendig, die Richtung des Fortschreitens der einzelnen Kettensegmente, angefangen bei dem Kettenanfang im Koordinatenursprung, zu verfolgen. Dazu ist, basierend auf Abbildung 3.6, in Abbildung 3.7 das erste Kettensegment dargestellt. Es soll zunächst nur das Fortschreiten in z -Richtung betrachtet werden. Wie in Abbildung 3.7 zu erkennen ist, ist die Länge $l_z = l \cos \vartheta$ des ersten Schrittes unabhängig vom Winkel φ .

Wenn nun alle Winkel ϑ und φ mit gleicher Häufigkeit auftreten, so ergibt sich die mittlere Kettengliedlänge in z -Richtung zu

$$l_z^2 = \frac{l^2}{4\pi} \int_{\varphi=0}^{2\pi} \int_{\vartheta=0}^{\pi} \cos^2 \vartheta \sin \vartheta \, d\vartheta \, d\varphi \quad (3.15)$$

$$l_z = \pm l \frac{1}{\sqrt{3}} =: \pm b. \quad (3.16)$$

Im Durchschnitt bewegt man sich je Kettenglied also um den Betrag b in positive oder negative z -Richtung. Wenn man nun den Wert der z -Koordinate vom Endpunkt einer Kette mit der Gliednummer n bestimmen möchte, so hat man unter dem Gesichtspunkt der Wahrscheinlichkeitsrechnung⁶ n mal zwischen den Zahlen $+1$ und -1 das Los zu

⁶Dabei handelt es sich in diesem Fall um das so genannte Urnenmodell oder das hypergeometrische Verteilungsmodell. In einer Urne liegen verschiedenfarbige Kugeln. Es werden nun eine bestimmte Anzahl von Kugeln daraus entnommen, ohne dass sie zurückgelegt werden. Es wird dann nach der Wahrscheinlichkeit dafür gefragt, dass sich unter den entnommenen Kugeln eine bestimmte Anzahl von Kugeln befindet, welche die gesuchte Farbe aufweisen.

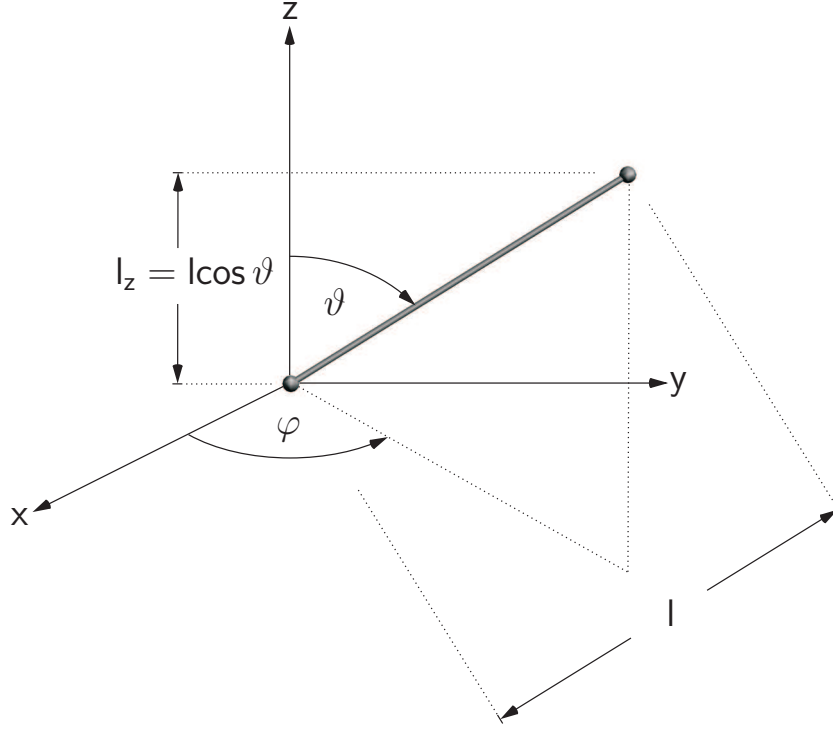


Abbildung 3.7. Orientierung des ersten Kettengliedes

ziehen. Wird n_1 mal $+1$ und n_2 mal -1 gezogen, so ergibt sich der Wert der z -Koordinate zu

$$z_n = \frac{l}{\sqrt{3}} (n_1 - n_2) = b (n_1 - n_2). \quad (3.17)$$

Da bei jeder Losziehung n_1 oder n_2 gleich wahrscheinlich sein sollen, ist die Wahrscheinlichkeit des Ergebnisses n_1, n_2 gleich

$$P(n_1, n_2) = \left(\frac{1}{2}\right)^n \frac{n!}{n_1! n_2!} = \left(\frac{1}{2}\right)^n \frac{n!}{n_1! (n - n_1)!}. \quad (3.18)$$

Um die größtmögliche Wahrscheinlichkeit des Ergebnisses n_1, n_2 zu berechnen, wird der Logarithmus von Gleichung (3.18) minimiert

$$\frac{d \ln P(n_1, n - n_1)}{d n_1} = 0. \quad (3.19)$$

Mit der *Stirling*'schen Formel ergibt sich

$$\ln P(n_1, n - n_1) \approx n_1 [\ln n_1 - 1] + (n - n_1) [\ln (n - n_1) - 1] \quad (3.20)$$

und aus (3.19) folgt

$$n_1 = n - n_1 = \frac{n}{2} = n_2. \quad (3.21)$$

Mit anderen Worten bedeutet dies, dass die Gestalt der Kette die wahrscheinlichste ist, wenn der Anfangs- und der Endpunkt der Kette zusammenfallen.

Im Weiteren sind die n_1 -Werte von großem Interesse, die in der Nähe von dem wahrscheinlichsten Wert liegen. Aus diesem Grunde wird die Funktion (3.18) in der

Umgebung von $n_1 = n/2$ entwickelt. Gesucht ist somit die Wahrscheinlichkeit dafür, dass $n_1 = n/2 + \alpha$ und $n_2 = n/2 - \alpha$ ist. Mit diesen Angaben ergibt sich Gleichung (3.18) zu

$$P\left(\frac{n}{2} + \alpha, \frac{n}{2} - \alpha\right) = \left(\frac{1}{2}\right)^n \frac{n!}{\left(\frac{n}{2} + \alpha\right)! \left(\frac{n}{2} - \alpha\right)!} = P(\alpha). \quad (3.22)$$

Durch Anwenden der *Stirling'schen* Formel erhält man

$$P(\alpha) = C e^{-\frac{2\alpha^2}{n}}, \quad (3.23)$$

in der C eine Konstante beschreibt, die für große Werte von n mit Hilfe von

$$\int_{-\frac{1}{2}n}^{+\frac{1}{2}n} P(\alpha) d\alpha = 1 \quad (3.24)$$

zu

$$C = \sqrt{\frac{2}{n}} \frac{1}{\sqrt{\pi}} \quad (3.25)$$

berechnet werden kann. Durch Einsetzen von (3.25) in Gleichung (3.23) folgt

$$P(\alpha) = \sqrt{\frac{2}{n}} \frac{1}{\sqrt{\pi}} e^{-\frac{2\alpha^2}{n}}. \quad (3.26)$$

Die Wahrscheinlichkeit dafür, dass der Endpunkt der Kette zwischen $2b\alpha$ und $2b(\alpha + d\alpha)$ liegt, ergibt sich somit aus (3.26) zu

$$P(\alpha) d\alpha = \sqrt{\frac{2}{n}} \frac{1}{\sqrt{\pi}} e^{-\frac{2\alpha^2}{n}} d\alpha. \quad (3.27)$$

Setzt man letztlich noch die Beziehung (3.17) $\alpha = \frac{z}{2b}$ in Gleichung (3.27) ein, erhält man die Wahrscheinlichkeit dafür, dass der Endpunkt der Kette zwischen z und $z + dz$ liegt

$$P(z) dz = \frac{1}{b} \frac{1}{\sqrt{2n}} \frac{1}{\sqrt{\pi}} e^{-\frac{z^2}{2nb^2}} dz. \quad (3.28)$$

Diese *Wahrscheinlichkeitsverteilung* der Kettenenden bezieht sich, wie zuvor schon gesagt, nur auf *eine* Raumrichtung und hat, schaut man sich die Funktion (3.28) an, Gauß-Charakter.

3.3.1.2 Dreidimensionale Betrachtung der statistischen Kettenendenverteilung

In diesem Abschnitt soll nun die Wahrscheinlichkeit für die Verteilung des Kettenendpunktes im dreidimensionalen Raum ermittelt werden. Dabei erweist sich die Erweiterung auf das dreidimensionale Problem als nicht sehr kompliziert, da die Wahrscheinlichkeit im dreidimensionalen Raum gleich dem Produkt der Einzelwahrscheinlichkeiten für jede Raumrichtung entspricht und sich unter Berücksichtigung von Gleichung (3.28) wie folgt darstellt

$$P(x) dx P(y) dy P(z) dz = \left(\frac{1}{b} \frac{1}{\sqrt{2n}} \frac{1}{\sqrt{\pi}}\right)^3 e^{-\frac{x^2+y^2+z^2}{2nb^2}} dx dy dz. \quad (3.29)$$

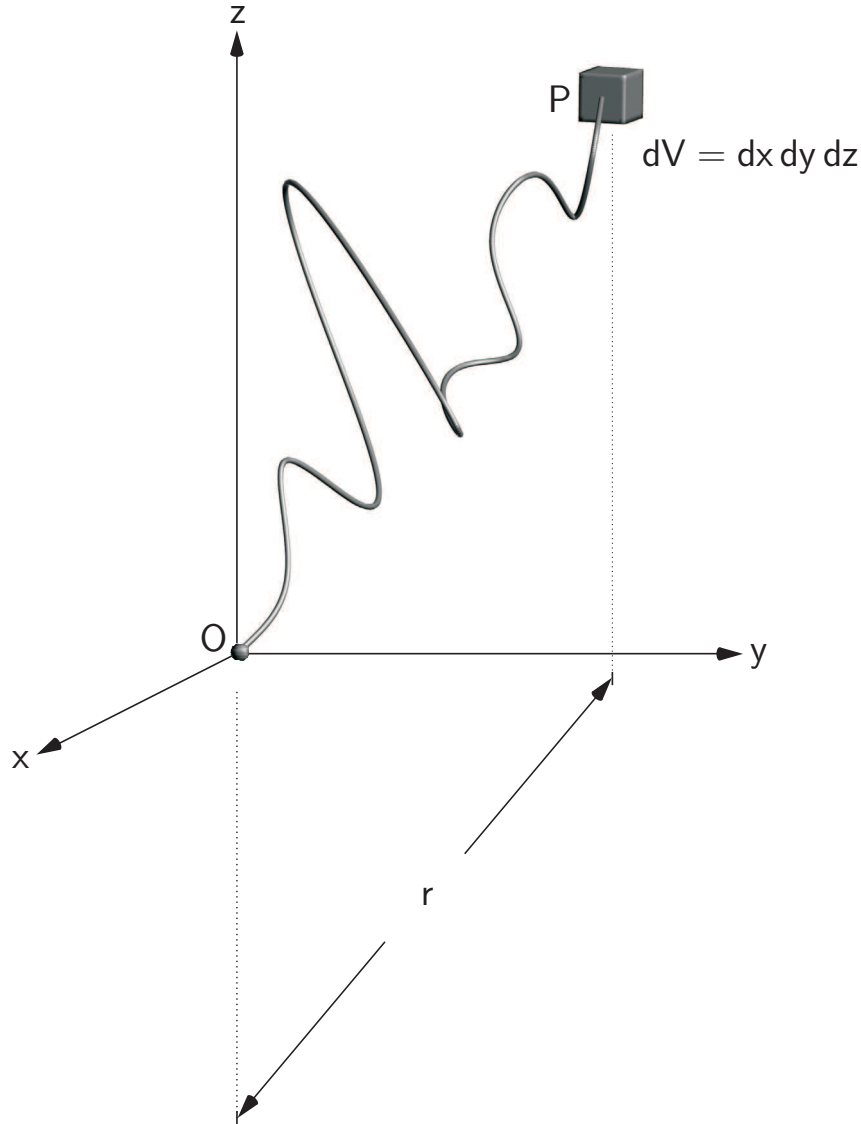


Abbildung 3.8. Veranschaulichung des infinitesimalen Raumbereichs dV in einem Abstand von r zum Koordinatenursprung

Obige Gleichung bezeichnet die Wahrscheinlichkeit dafür, dass das Kettenende P in dem infinitesimalen Raumbereich $dV = dx dy dz$ liegt, welcher sich in einem Abstand $r = \sqrt{x^2 + y^2 + z^2}$ zum Koordinatenursprung befindet (vgl. Abbildung 3.8). Integriert man über alle möglichen Orientierungen, die dem zuvor Gesagten entsprechen, und setzt man $b = l/\sqrt{3}$ ein, erhält man die Wahrscheinlichkeit dafür, dass der Kettenendpunkt P in einem Abstand vom Koordinatenursprung O hat, der zwischen r und $r + dr$ liegt, zu

$$P(r) dr = \left(\frac{\sqrt{3}}{l\sqrt{n}} \right)^3 \sqrt{\frac{2}{\pi}} e^{-\frac{3r^2}{2nl^2}} r^2 dr. \quad (3.30)$$

Will man nun die Wahrscheinlichkeit dafür berechnen, dass sich das Kettenende in einer Kugelschale mit der Schalendicke dr und einem Mittelflächenradius r befindet, erhält man die *Wahrscheinlichkeitsdichte* zu

$$p(r) = \frac{1}{4\pi r^2} P(r) = \left(\frac{1}{l} \sqrt{\frac{3}{2n\pi}} \right)^3 e^{-\frac{3r^2}{2nl^2}}. \quad (3.31)$$

Die Form der Gleichung (3.31) ist die einer Gauß-Verteilung, die der Theorie ihren Namen gegeben hat. Es ist zu beachten, dass die Dichtefunktion $p(r)$ nach (3.31) nur in der direkten Umgebung des wahrscheinlichsten Wertes ($r = 0$) gilt, wenn der Abstand zwischen den Kettenenden klein gegenüber der Länge der voll ausgestreckten Kette ist ($r \ll nl$).

3.3.1.3 Entropie der Gauß-Kette

Die Entropie S wird durch das Produkt der Boltzmann-Konstante k und dem Logarithmus der Zustandssumme⁷ Z zu

$$S = k \ln Z \quad (3.32)$$

beschrieben. Dabei ist die Zustandssumme abhängig von r , und es ergibt sich damit auch eine Abhängigkeit der Entropie von r zu

$$S(r) = k \ln Z(r). \quad (3.33)$$

Die Wahrscheinlichkeitsdichte, wie sie in Gleichung (3.31) angegeben wurde, lässt sich als Relation aller möglichen Kettengestalten ausdrücken, die einen Abstand zwischen r und $r + dr$ vom Koordinatenursprung (vgl. Abbildung 3.8) aufweisen

$$p(r) = \frac{Z(r)}{\int Z(r) dr}. \quad (3.34)$$

Die Entropie kann mit Hilfe von (3.34) wie folgt beschrieben werden

$$S(r) = k \ln p(r) + k \ln \left[\int Z(r) dr \right]. \quad (3.35)$$

Durch Einsetzen von Gleichung (3.31) folgt

$$S(r) = -\frac{3}{2} k \frac{r^2}{nl^2} + \frac{3}{2} k \ln \left(\frac{3}{2\pi nl^2} \right) + k \ln \left[\int Z(r) dr \right]. \quad (3.36)$$

Die beiden letzten Terme in Gleichung (3.36) sind unabhängig von r und können vernachlässigt werden, so dass sich letztlich die Entropie einer einzelnen Gauß-Kette zu

$$S(r) = -\frac{3}{2} k \frac{r^2}{nl^2} \quad (3.37)$$

angeben lässt.

3.3.1.4 Freie Energie der Gauß-Kette

Die Helmholtz-Energie (freie Energie) $W(r)$ einer Kette wird durch die innere Energie $U(r)$ minus dem Produkt aus absoluter Temperatur Θ und der zuvor berechneten Entropie $S(r)$ zu

$$W(r) = U(r) - \Theta S(r) \quad (3.38)$$

beschrieben.

⁷Die Zustandssumme Z wird aus der Normierung einer Wahrscheinlichkeit berechnet (vgl. DIU ET AL. 1994). Da über alle möglichen Zustände summiert wird, ist die Zustandssumme in dem Sinne eine Konstante, dass sie unabhängig von einem bestimmten zugänglichen Zustand ist. Mit der Kenntnis der Zustandssumme lassen sich, wie im Weiteren gezeigt wird, die Entropie S sowie die freie Helmholtz-Energie W herleiten.

Wie schon bei MEYER & FERRI 1935 gezeigt wurde, findet bei der Dehnung von Kautschuk keine Energiespeicherung in Form von potentieller Energie, das heißt innerer Energie, statt. Die Änderung der freien Energie wird vielmehr durch den Ordnungszustand (Entropie) der Polymerketten bewirkt, siehe auch Kapitel 2.1.2. Die Ermittlung der statistischen Wahrscheinlichkeit für einen bestimmten gestreckten Zustand der Ketten erlaubt damit präzise Aussagen über das mechanische Verhalten (vgl. KUHN 1936).

Wie eben diskutiert, kann die innere Energie $U(r)$ vernachlässigt werden und es ergibt sich die Helmholtz-Energie einer einzelnen Kette zu

$$W(r) = -\Theta S(r) = \frac{3}{2} \frac{k \Theta}{n l^2} r^2. \quad (3.39)$$

3.3.2 Langevin-Kettenendenverteilung

In Kapitel 3.3.1 wurde das Modell der Gauß-Kettenendenverteilung einer einzelnen Polymerkette vorgestellt. Dieses Modell unterliegt der Einschränkung, dass es nur dann Gültigkeit besitzt, wenn der Kettenendenabstand r klein ist. Um diese Einschränkung zu überwinden, entwickelten KUHN & GRÜN 1942 ein erweitertes Modell, basierend auf der so genannten Langevin-Funktion. Auf dieser Herleitung soll im Verlaufe dieses Abschnittes genauer eingegangen werden.

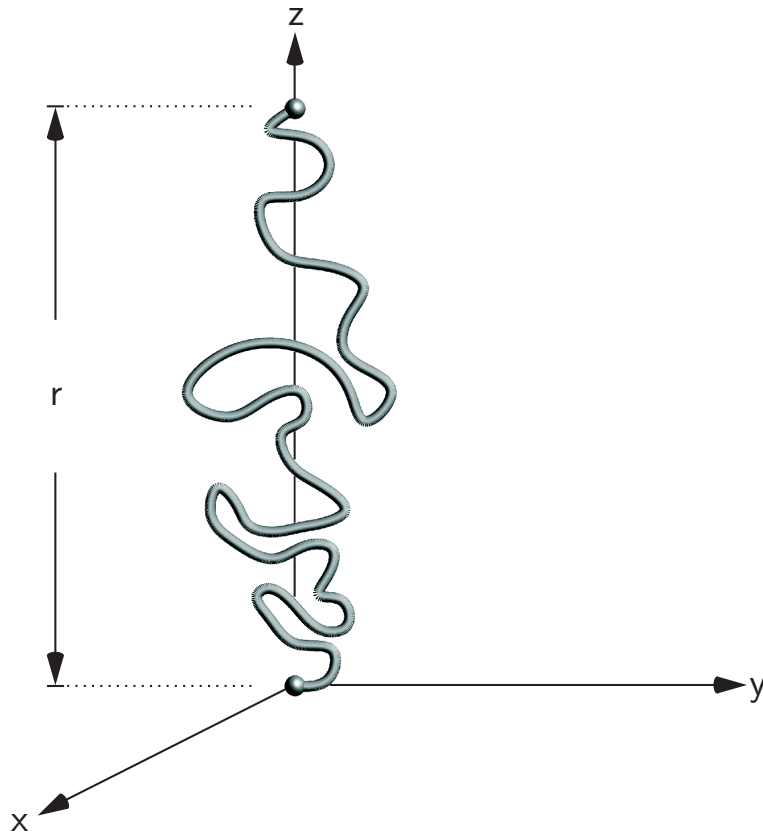


Abbildung 3.9. Einzelkette mit dem Kettenendenabstand r in z -Richtung

Dabei wird, wie auch schon bei der Gauß-Kette, eine idealisierte einzelne Polymerkette, die aus n einzelnen Kettensegmenten der Länge l besteht, betrachtet (vgl. Abbildung 3.5).

Auch in diesem Fall sollen die einzelnen Kettensegmente gegeneinander völlig frei beweglich sein. Das kartesische Koordinatensystem wird so eingeführt, dass ein Kettenende im Ursprung des Koordinatensystems und das andere Kettenende im Abstand r auf der z -Achse liegt, siehe Abbildung 3.9. Bei diesen gegebenen Voraussetzungen soll nun die Verteilungsfunktion für die Richtungen der Kettensegmente gefunden werden. Würde man den einzelnen Kettensegmenten vom Koordinatenursprung aus bis zum anderen Kettenende, wie in Abbildung 3.10 dargestellt, folgen, so wäre die genaue Konstellation der einzelnen Kettensegmente dauernden Änderungen unterworfen. Diese

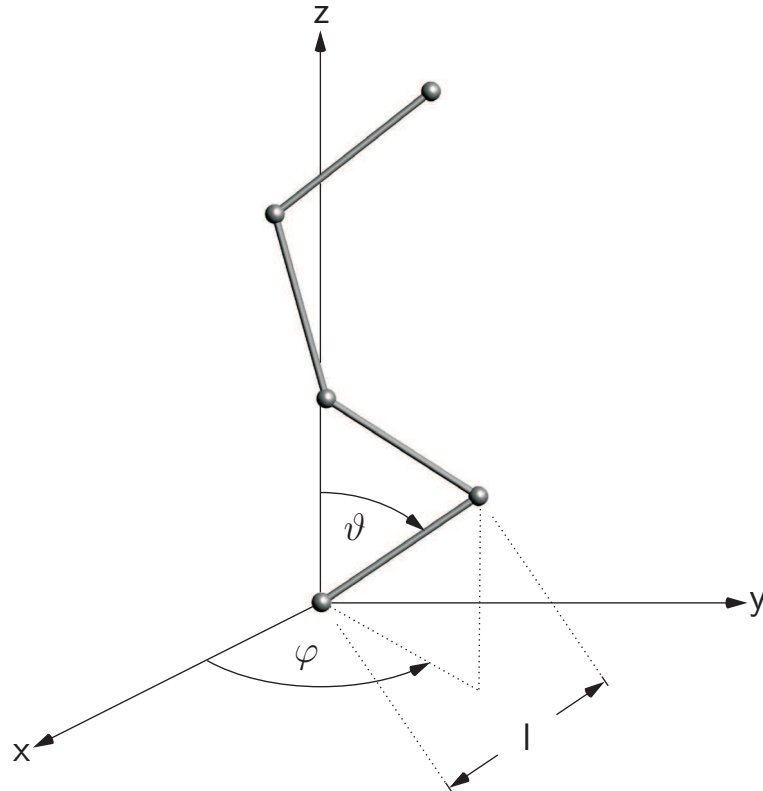


Abbildung 3.10. Orientierung der ersten 4 Kettenglieder entlang der z -Achse

Richtungsänderungen der einzelnen Kettensegmente können mit den in Abbildung 3.10 dargestellten Winkeln φ und ϑ erfasst werden. Es stellt sich somit die Frage nach der Anzahl der statistischen Kettensegmente der Länge l , die mit der z -Achse einen Winkel zwischen ϑ und $\vartheta + d\vartheta$ einschließen.

Es lässt sich die so genannte apriori-Wahrscheinlichkeit

$$d(\vartheta, \vartheta + d\vartheta) = \frac{1}{2} \sin \vartheta d\vartheta \quad (3.40)$$

dafür berechnen, dass der Orientierungswinkel eines beliebigen Kettensegmentes in dem Winkelbereich ϑ bis $\vartheta + d\vartheta$ fällt. Um die wahrscheinlichste Richtungsverteilung der statistischen Kettensegmente der n -gliedrigen Kette zu bestimmen, wird der Winkelbereich ϑ von 0 bis π in eine beliebige Anzahl j kleiner Bereiche $\Delta \vartheta_1, \Delta \vartheta_2$ bis $\Delta \vartheta_j$ eingeteilt und nach den wahrscheinlichsten Besetzungszahlen m_1, m_2 bis m_j gefragt. Der allgemeine Ausdruck des Logarithmus für die Wahrscheinlichkeit des Auftretens eines bestimmten Besetzungssatzes $m_1 - m_j$ ergibt sich unter Anwendung der *Stirling'schen* Formel zu

$$\ln P = \sum_i m_i \ln \left(\frac{\sin \vartheta_i \Delta \vartheta_i}{2} \right) + n \ln n - n - \sum_i m_i \ln m_i + \sum_i m_i. \quad (3.41)$$

Unter Berücksichtigung der Nebenbedingungen

$$\sum m_i = n \quad (3.42)$$

$$\sum m_i \cos \vartheta_i l = r \quad (3.43)$$

ist nun das Maximum zu bestimmen. Dies führt zu einem Gleichungssystem zur Bestimmung der wahrscheinlichsten Besetzungszahlen m_{10} , m_{20} bis m_{j0} , indem zum einen Gleichung (3.41) hinsichtlich m_j variiert und gleich Null gesetzt wird und zum anderen die Gleichungen (3.42) und (3.43) mit den willkürlich gewählten Konstanten α bzw. β/l multipliziert werden. In einem weiteren Schritt werden die so entstandenen Gleichungen aufaddiert. Man erhält also

$$\delta \ln P = \sum_i \frac{\partial \ln P}{\partial m_i} \delta m_i = 0, \quad (3.44)$$

sowie die mit den Konstanten multiplizierten Nebenbedingungen

$$\alpha \sum_i \delta m_i = 0 \quad (3.45)$$

und

$$\beta \sum_i \cos \vartheta_i \delta m_i = 0. \quad (3.46)$$

Das Aufsummieren der Gleichungen (3.44), (3.45) und (3.46) ergibt dann

$$\sum_i \left(\frac{\partial \ln P}{\partial m_i} + \alpha + \beta \cos \vartheta_i \right) \delta m_i = 0. \quad (3.47)$$

Betrachtet man die Größen δm_i unabhängig voneinander, so folgt

$$\frac{\partial \ln P}{\partial m_i} + \alpha + \beta \cos \vartheta_i = 0. \quad (3.48)$$

Basierend auf (3.41) ergibt sich

$$\frac{\partial \ln P}{\partial m_i} = \ln \left(\frac{\sin \vartheta_i \Delta \vartheta_i}{2} \right) - \ln m_i. \quad (3.49)$$

Obige Beziehung in Gleichung (3.48) eingesetzt, liefert

$$\ln \left(\frac{\sin \vartheta_i \Delta \vartheta_i}{2} \right) - \ln m_i + \alpha + \beta \cos \vartheta_i = 0. \quad (3.50)$$

Die wahrscheinlichsten Besetzungszahlen, die sich dadurch auszeichnen, dass sie Gleichung (3.50) erfüllen, werden hier mit m_{i0} bezeichnet. Zur Berechnung dieser Größen ergibt sich dann folgender Ausdruck

$$m_{i0} = e^\alpha e^{\beta \cos \vartheta_i} \frac{\sin \vartheta_i \Delta \vartheta_i}{2}. \quad (3.51)$$

Um die gesuchte Anzahl von Kettensegmenten n zu berechnen, die mit der z -Achse einen Winkel zwischen ϑ und $\vartheta + \Delta \vartheta$ einschließen, geht man davon aus, dass die Winkelintervalle $\Delta \vartheta$ infinitesimal klein sind und man erhält somit

$$dn(\vartheta, \vartheta + d\vartheta) = e^\alpha e^{\beta \cos \vartheta} \frac{\sin \vartheta}{2} d\vartheta. \quad (3.52)$$

Die beiden Konstanten β und e^α sind mit Hilfe der sich aus (3.42) und (3.43) ergebenden Nebenbedingungen

$$\frac{1}{2} \int_0^\pi e^\alpha e^{\beta \cos \vartheta} \sin \vartheta d\vartheta = n \quad (3.53)$$

und

$$\frac{1}{2} \int_0^\pi e^\alpha e^{\beta \cos \vartheta} \sin \vartheta l \cos \vartheta d\vartheta = r \quad (3.54)$$

zu bestimmen. Werden die beiden letzten Gleichungen weiter ausgerechnet, so erhält man

$$n = \frac{e^\alpha}{\beta} \sinh \beta \quad (3.55)$$

und

$$\frac{r}{l} = \frac{e^\alpha}{\beta^2} [\beta \cosh \beta - \sinh \beta]. \quad (3.56)$$

Um die Größe β bestimmen zu können, werden die beiden letzten Gleichungen dividiert und daraus folgende Beziehung gewonnen

$$\frac{r}{nl} = \left[\coth \beta - \frac{1}{\beta} \right] = \mathcal{L}(\beta). \quad (3.57)$$

Dabei beschreibt $\mathcal{L}(\beta)$ die so genannte Langevin-Funktion des Argumentes β . Soll β ausgerechnet werden, muss Gleichung (3.57) wie folgt aufgelöst werden

$$\beta = \mathcal{L}^{-1} \left(\frac{r}{nl} \right). \quad (3.58)$$

Um die Langevin-Funktion weiter nutzen zu können, wird zunächst die Reihenentwicklung zu

$$\frac{r}{nl} = \frac{\beta}{3} - \frac{\beta^3}{45} + \frac{2\beta^5}{945} - \frac{\beta^7}{4725} + \dots \quad (3.59)$$

aufgestellt. Die Lösung der inversen Langevin-Funktion ergibt sich dann in Form einer Reihenentwicklung zu

$$\beta = 3 \frac{r}{nl} + \frac{9}{5} \left(\frac{r}{nl} \right)^3 + \frac{297}{175} \left(\frac{r}{nl} \right)^5 + \frac{1539}{875} \left(\frac{r}{nl} \right)^7 + \dots \quad (3.60)$$

Die Darstellung zeigt die Form, zu der die Autoren KUHN & GRÜN 1942 gelangt sind. Da der Schritt von Gleichung (3.59) zu (3.60) ein sehr wesentlicher ist, auch für das noch später in dieser Arbeit vorgestellte Modell, wird in Anhang D die Berechnung dieses Schrittes und somit auch die Möglichkeit, die Reihenentwicklungen der Gleichungen (3.59) und (3.60) für höhere Terme zu bestimmen, im Detail dargestellt und diskutiert.

Als einzige Unbekannte ist nun noch die Integrationskonstante α mit Hilfe von Gleichung (3.54) zu

$$e^\alpha = \frac{n\beta}{\sinh \beta} \quad (3.61)$$

zu berechnen. Damit lässt sich dann letztlich die Anzahl der statistischen Kettensegmente, die mit der z -Achse einen Winkel zwischen ϑ und $\vartheta + d\vartheta$ einschließen, zu

$$dn(\vartheta, \vartheta + d\vartheta) = \frac{n\beta}{\sinh \beta} e^{\beta \cos \vartheta} \frac{1}{2} \sin \vartheta d\vartheta \quad (3.62)$$

darstellen. Unter Zuhilfenahme der *Stirling'schen* Approximation kann man letztlich die *Wahrscheinlichkeitsdichte* $p(r)$ in folgender logarithmischer Form angeben

$$\ln p(r) = C - n \left(\frac{r}{nl} \beta + \ln \frac{\beta}{\sinh \beta} \right). \quad (3.63)$$

Dieses Ergebnis beschreibt somit die Kettenendenverteilung einer einzelnen Kette und ist zum einen abhängig von r und zum anderen von β . Dabei wird die Abhängigkeit von β durch die Anzahl der verwendeten Terme in der Reihenentwicklung gesteuert, siehe dazu auch Anhang D.

3.3.2.1 Entropie der Langevin-Kette

Analog zu der Herleitung in Kapitel 3.3.1.3 kann die Entropie einer einzelnen Kette, basierend auf Gleichung (3.63), in diesem Fall zu

$$S(r) = C - k n \left(\frac{r}{nl} \beta + \ln \frac{\beta}{\sinh \beta} \right) \quad (3.64)$$

angegeben werden. Die Konstante C hat im Folgenden keine physikalische Bedeutung, da nur Differenzen von Entropien verschiedener Zustände betrachtet werden.

3.3.2.2 Freie Energie der Langevin-Kette

Wie schon zuvor diskutiert, lässt sich die freie Helmholtz-Energie mit Hilfe von Gleichung (3.38) berechnen. Letztlich ergibt sich für die freie Energie folgende Relation

$$W(r) = k n \Theta \left(\frac{r}{nl} \beta + \ln \frac{\beta}{\sinh \beta} \right), \quad (3.65)$$

dabei ist β Gleichung (3.60) zu entnehmen.

Grundgedanke des vorliegenden Ansatzes und dessen Umsetzung

Numerische Simulationen von Strukturen dienen im Allgemeinen der Voraussage des Strukturverhaltens unter bestimmten Randbedingungen. Dabei reichen die Methoden um solche Problemstellungen zu simulieren von so genannten Molekularsimulationsmethoden bis hin zu Finite-Elemente-Methoden.

Um polymere Materialien auf Molekularebene zu simulieren bedarf es auf der einen Seite im Allgemeinen komplexer Techniken wie beispielsweise der Monte-Carlo-Methode (MC) oder der Bond-Fluctuation-Methode (BFM), siehe WITTKOP ET AL. 1994, HÖLZL ET AL. 1997, HONEYCUTT 1998, FUKUI ET AL. 1999, BERGSTRÖM & BOYCE 2001, HERNANDEZ & FICHTHORN 2001, ZHANG ET AL. 2002, LANG ET AL. 2003 und ROBERGE ET AL. 2004. Alle diese Ansätze haben gemeinsam, dass jedes Atom einer Polymerkette einzeln dargestellt wird. Diese Simulationsmethoden erlauben sehr realistische Voraussagen bei Vulkanisationsprozessen oder Oberflächenanalysen. Jedoch basieren diese Ansätze auf so genannten Repräsentativen-Volumen-Elementen (RVE) und es ist auf Grund des hohen Rechenaufwandes mehr oder weniger ausgeschlossen, komplexe Strukturen wie zum Beispiel Elastomerdichtungen zu berechnen.

Auf der anderen Seite steht die Finite-Elemente-Methode, mit deren Hilfe es unter Voraussetzung eines entsprechenden Materialmodells möglich ist komplexe Strukturen zu berechnen. Jedoch ist es kaum möglich bei der Simulation einer solchen komplexen Struktur die Mikrostruktur, beispielsweise der einzelnen Polymerkette die von unterschiedlichen Materialparametern abhängt, realistisch zu beschreiben. Im Allgemeinen wird, basierend auf dem Materialverhalten einer einzelnen Kette (vgl. Kapitel 3), ein Modell entwickelt, welches das makromechanische Materialverhalten wiedergeben kann (typische S-Kurve), aber keine oder nur sehr wenige Parameter der einzelnen Kette beinhaltet. Dieses makromechanische Materialverhalten beinhaltet jedes finite Element. Durch Diskretisierung der Struktur mit diesen Elementen ist es dann möglich, nahezu jede Struktur zu simulieren. Ein Überblick solcher Materialmodelle ist in Anhang B gegeben, in dem die einzelnen Modelle dargestellt und ausführlich diskutiert werden.

In dieser Arbeit wird eine Methode vorgestellt, die *zwischen* der Molekularsimulationmethode und der Finite-Elemente-Methode einzuordnen ist. Der wichtigste Punkt ist der, dass zunächst mikromechanisches Materialverhalten in der einzelnen Kette vorgegeben wird. Aus diesen Ketten wird in geeigneter Weise (vgl. Kapitel 4.1) ein dreidimensionales Netzwerk erstellt, welches mit Hilfe der Finite-Elemente-Methode makromechanisches Materialverhalten als *Ergebnis* der Berechnung liefert. Dabei ist es möglich, und auch erwünscht, Einfluss auf die Geometrie des Netzwerkes durch Modifikation der einzelnen Ketten zu nehmen. Individuelle Eigenschaften, wie Länge, Anordnung usw. jeder einzelnen Kette im Netzwerk können somit in Abhängigkeit des zu simulierenden Materials berücksichtigt werden. Die Implementierung dieses Konzeptes in die Finite-Elemente-Methode ermöglicht es, beliebige komplexe Strukturen zu berechnen (vgl. Kapitel 5.4). Im Folgenden werden die für die numerische Umsetzung im Rahmen der Finite-Elemente-Methode erforderlichen Zusammenhänge beschrieben.

4.1 Finite-Elemente-Formulierung

In Kapitel 3 konnte man erkennen, dass die statistischen Eigenschaften einer einzelnen Polymerkette im Wesentlichen von statistischen und geometrischen Parametern abhängen. Dies führt dazu, dass die einzelnen Ketten relativ leicht modelliert werden können. Bei der Simulation des Materialverhaltens einer einzelnen Kette wurde bislang jedoch völlig außer Acht gelassen, dass zwischen den einzelnen Atomen unterschiedliche Bindungskräfte wirken, welche die einzelnen Ketten in einem bestimmten Abstand halten und somit letztendlich für nahezu inkompressibles Materialverhalten von Polymeren bzw. Netzwerken sorgen, siehe Kapitel 2.1. Will man jedoch komplette Netzwerke simulieren, so ist es unmöglich ein Netzwerk nur aus Ketten zu erstellen, die nach Definition *nur* Zugkräfte aufnehmen können, ohne auch die intermolekularen Interaktionen in irgendeiner Form zu berücksichtigen. Das heißt die Mikrostruktur polymerer Materialien wird durch die einzelnen Ketten charakterisiert, die Makrostruktur dagegen durch das gesamte Netzwerk, das die Bedingung der Inkompressibilität erfüllen muss. Aus diesem Grunde basiert die hier vorgestellte Methode auf einer so genannten Finite-Elemente-Einheitszelle, welche aus einem Tetraederelement und sechs auf den Kanten des Tetraederelementes liegenden Stabelementen besteht, siehe Abbildung 4.1.

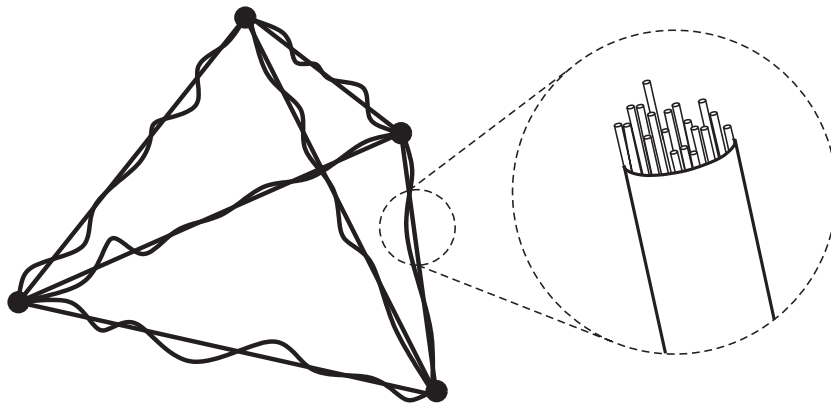


Abbildung 4.1. Finite-Elemente-Einheitszelle mit einem Tetraederelement (gerade Linien) und sechs Stabelementen (geschwungene Linien) (Vergrößerung: f_{chain} Ketten je Stabelement)

Damit wird die Verzerrungsenergiefunktion einer solchen Einheitszelle in zwei Anteile aufgeteilt. Der erste Anteil W_{tetr} beschreibt das Materialverhalten des Tetraederelementes, der zweite Anteil, $W_{\text{truss } j}, j = 1, \dots, 6$, das der Stabelemente

$$W = W_{\text{tetr}} + \sum_{j=1}^6 W_{\text{truss } j}. \quad (4.1)$$

Abbildung 4.1 zeigt eine typische Finite-Elemente-Einheitszelle. Die geraden Linien stellen den Umriss des Tetraederelementes dar, die Stabelemente sind durch die geschwungenen Linien gekennzeichnet. Fügt man beliebig viele dieser Einheitszellen willkürlich zusammen, ist es möglich, daraus ein dreidimensionales Finite-Elemente-Netz zu erstellen, vgl. Bemerkung 5.2, Seite 99. Da in einem realen Netzwerk die Anzahl der Ketten extrem groß ist, ist es nahezu unmöglich, *jede* einzelne Kette durch *ein* Stabelement zu ersetzen. Glücklicherweise ist das auch nicht notwendig, da das makromechanische Materialverhalten hinreichend genau beschrieben werden kann, wenn *ein* Stabelement *mehrere* Polymerketten repräsentiert, siehe Vergrößerung in Abbildung 4.1.

Die Verzerrungsenergiefunktion eines Stabelementes j ($j = 1, \dots, 6$) hat dann folgende Form

$$W_{\text{truss } j} = \frac{1}{A_{0j} L_{0j}} f_{\text{chain}} W_{\text{chain } j} \quad (4.2)$$

mit der freien Helmholtz-Energie (zur genaueren Beschreibung siehe Kapitel 5.1)

$$W_{\text{chain } j} = k n_j \Theta \left[\frac{\lambda_{\text{chain } j}}{\sqrt{n_j}} \beta_j \gamma_j + \ln \frac{\beta_j}{\sinh \beta_j} \right]. \quad (4.3)$$

In Gleichung (4.2) beschreibt A_{0j} die Querschnittsfläche und L_{0j} die Länge des jeweiligen unverformten Stabelementes. Wie in der folgenden Herleitung gezeigt wird, fallen diese beiden Größen aus der Formulierung heraus. Wäre dies nicht der Fall, so würde dies zu Komplikationen führen, da für A_{0j} und L_{0j} physikalisch sinnvolle Werte angegeben werden müssten. Dass die Geometrie des Finite-Elemente-Netzes (ausgedrückt in A_{0j} und L_{0j}) nicht an die Geometrie einer einzelnen Polymerkette gekoppelt ist, stellt sich somit als Vorteil dieser Methode heraus. Natürlich ist noch zu prüfen, inwieweit die Verteilung bzw. die Anzahl der Stabelemente einen Einfluss auf das makromechanische Ergebnis hat, dazu wird an dieser Stelle auf Abschnitt 5.2 verwiesen.

Ein wichtiger Parameter für die hier vorgestellte Methode ist

$$f_{\text{chain}} = \frac{N}{N_{\text{truss}}}, \quad (4.4)$$

der das Verhältnis zwischen N , der Anzahl von Polymerketten in einem Referenzvolumen und N_{truss} , der Anzahl von Stabelementen in dem gleichen Volumen beschreibt. f_{chain} bewegt sich somit in einem Bereich von 1 (das heißt $N_{\text{truss}} = N$, ein Stabelement je Kette) und N (das heißt $N_{\text{truss}} = 1$, ein Stabelement für alle Ketten). Zum einen ist es einleuchtend, dass f_{chain} so groß wie möglich zu wählen ist, da dies gleichbedeutend mit weniger Rechenaufwand ist. Zum anderen müssen so viele Stabelemente gewählt werden, dass sich das makromechanische Ergebnis mit abnehmenden f_{chain} nicht mehr ändert, siehe Kapitel 5.2.5.

Der zweite Teil der Gleichung (4.1) W_{tetr} stellt die Verzerrungsenergiefunktion des Tetraeders einer Einheitszelle dar und kann nach OGDEN 1972B und SIMO & TAYLOR 1982 wie folgt angegeben werden

$$W_{\text{tetr}} = \frac{K}{4} (J^2 - 1 - 2 \ln J). \quad (4.5)$$

In dieser Gleichung beschreibt $J = \det \mathbf{F}$ die Determinante des makroskopischen Deformationsgradienten $\mathbf{F}$ (vgl. Abschnitt A.1.1) und K ist der Kompressionsmodul. Dieser zusätzliche Term gibt der Einheitszelle die erforderliche volumetrische Steifigkeit.

Um die Verzerrungsenergiefunktionen der zuvor dargestellten Einheitszelle in ein Finite-Elemente-Programm zu implementieren, wird zunächst die schwache Form allgemein zu

$$g = \sum_{z=1}^{n_z} g_{\text{int } z} + g_{\text{ext}} = 0 \quad (4.6)$$

aufgestellt, in der n_z die Anzahl der Finite-Elemente-Einheitszellen beschreibt. In Gleichung (4.6) ist $g_{\text{int } z}$ die virtuelle Arbeit der inneren Kräfte der Einheitszelle und g_{ext} stellt den Beitrag der äußeren Kräfte dar (vgl. auch Abschnitt A.3). Für elastisches Materialverhalten kann die virtuelle Arbeit der inneren Kräfte wie folgt angegeben werden

$$g_{\text{int } z} = \underbrace{\int_{V_{0z}} \frac{\partial W_{\text{tetr}}}{\partial J} \delta J dV_{0z}}_{g_{\text{int } z}^{\text{tetr}}} + \underbrace{\sum_{j=1}^6 \int_{X_j=0}^{L_{0j}} \frac{\partial W_{\text{truss } j}}{\partial L_j} \delta L_j dX_j A_{0j}}_{g_{\text{int } z}^{\text{truss}}}, \quad (4.7)$$

wobei die Koordinate X_j parallel zur Längsrichtung des Stabelementes j definiert ist (vgl. Abbildung 4.2). L_j beschreibt die aktuelle Länge des Stabelementes. Die Größe V_{0z} bezeichnet das Volumen der Einheitszelle, genauer gesagt des Tetraederelementes, im undeformierten Zustand. Der Ausdruck $\partial W_{\text{tetr}}/\partial J$ ist gleichbedeutend mit dem hydrostatischen Druck einer Einheitszelle multipliziert mit J . $\partial W_{\text{truss } j}/\partial L_j$ dagegen beschreibt die Kraft eines Stabelementes j dividiert durch die Querschnittsfläche A_{0j} . Nach einiger Berechnung erhält man die virtuelle Arbeit der inneren Kräfte $g_{\text{int } z}$ in Abhängigkeit von dem Residuum $\mathbf{R}_z$ einer Einheitszelle zu

$$\begin{aligned} g_{\text{int } z} &= \delta \mathbf{U}_z^T \left(\underbrace{\mathbf{B}_{\text{tetr } 0}^T \frac{\partial W_{\text{tetr}}}{\partial J} \bigg|_0}_{\mathbf{R}_z^{\text{tetr}}} V_{0z} + \underbrace{f_{\text{chain}} \sum_{j=1}^6 \int_{\xi_j=-1}^1 \mathbf{B}_{\text{chain } j}^T \frac{\partial W_{\text{chain } j}}{\partial \lambda_{\text{chain } j}} \frac{1}{2} d\xi_j}_{\mathbf{R}_z^{\text{truss}}} \right) \\ &= \delta \mathbf{U}_z^T (\mathbf{R}_z^{\text{tetr}} + \mathbf{R}_z^{\text{truss}}) \\ &= \delta \mathbf{U}_z^T \mathbf{R}_z. \end{aligned} \quad (4.8)$$

Gleichung (4.8) stellt das Ergebnis einer Herleitung dar, auf die in den folgenden beiden Unterkapiteln näher eingegangen wird.

4.1.1 Stabelementanteil der Einheitszelle

In diesem Abschnitt wird ein dreidimensionales Stabelement beschrieben, welches zur Simulation der Polymerkettenbündel im Netzwerk verwendet wird. Dabei wird davon ausgegangen, dass das Element nur in seiner Stabachse durch Zugkräfte beansprucht werden kann, Druckkräfte können in Anlehnung an das physikalische Verhalten einer realen Polymerkette nicht aufgenommen werden.

Zunächst werden die kinematischen Beziehungen beschrieben, die Formulierung erfolgt mit Bezug auf die Referenzkonfiguration B_0 .

$$\varphi(\mathbf{X}) = (X + u(X)) \mathbf{e}_1 + (Y + v(X)) \mathbf{e}_2 + (Z + w(X)) \mathbf{e}_3 \quad (4.9)$$

beschreibt die verformte Konfiguration des Stabelementes $\varphi(B_0)$, siehe auch Abbildung 4.2. Die dazugehörigen Verschiebungen werden mit u , v und w bezeichnet. Wie in

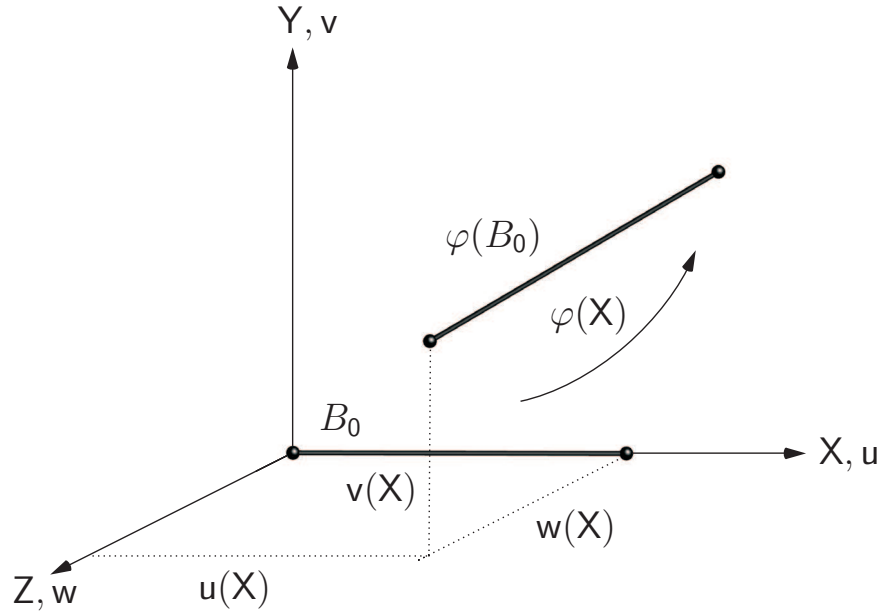


Abbildung 4.2. Finites Stabelement: Referenzkonfiguration und verformte Konfiguration

Abbildung 4.2 zu erkennen ist, wird hier eine spezielle Lage des Stabelementes längs der X-Achse angenommen, so dass die Verschiebungen nur von X abhängen.

Durch Verwendung der Beziehung (4.2) lässt sich der Stabelementanteil der virtuellen inneren Arbeit g_{intz}^{truss} zu

$$g_{intz}^{truss} = \sum_{j=1}^6 \int_{X_j=0}^{L_{0j}} \frac{\partial W_{trussj}}{\partial L_j} \delta L_j dX_j A_{0j} \quad (4.10)$$

darstellen. Alternativ lässt sich (4.10) wie folgt umstellen

$$g_{intz}^{truss} = \sum_{j=1}^6 \int_{X_j=0}^{L_{0j}} \frac{\partial W_{trussj}}{\partial L_j} \delta L_j dX_j A_{0j} = f_{chain} \sum_{j=1}^6 \int_{X_j=-L_{0j}/2}^{L_{0j}/2} \frac{\partial W_{chainj}}{\partial L_j} \delta L_j d\left(\frac{X_j}{L_{0j}}\right), \quad (4.11)$$

so dass sich letztlich

$$g_{\text{int } z}^{\text{truss}} = f_{\text{chain}} \sum_{j=1}^6 \int_{\xi_j=-1}^1 \frac{\partial W_{\text{chain } j}}{\partial \lambda_{\text{chain } j}} \delta \lambda_{\text{chain } j} \frac{1}{2} d\xi_j \quad (4.12)$$

ergibt. In Gleichung (4.12) ist $W_{\text{chain } j}$ als Funktion anzusehen, die nur von $\lambda_{\text{chain } j} = L_j/L_{0j}$ abhängt. β_j wurde durch die Beziehung (5.4) ersetzt. Des Weiteren wurde die dimensionslose Koordinate

$$\xi_j = \frac{X_j}{L_{0j}/2} = \frac{2 X_j}{L_{0j}} \quad (4.13)$$

eingeführt. Nach einiger Berechnung erhält man den Anteil der virtuellen, inneren Arbeit des Stabelementanteiles zu

$$\begin{aligned} g_{\text{int } z}^{\text{truss}} &= \delta \mathbf{U}_z^T f_{\text{chain}} \sum_{j=1}^6 \int_{\xi_j=-1}^1 \mathbf{B}_{\text{chain } j}^T \frac{\partial W_{\text{chain } j}}{\partial \lambda_{\text{chain } j}} \frac{1}{2} d\xi_j \\ &= \delta \mathbf{U}_z^T \mathbf{R}_z^{\text{truss}}. \end{aligned} \quad (4.14)$$

Dabei stellt $\mathbf{R}_z^{\text{truss}}$ den Residuumskraftvektor des Stabelementanteiles einer Einheitszelle dar. $\mathbf{U}_z$ beinhaltet die zwölf Freiheitsgrade¹. Die Streckung $\lambda_{\text{chain } j} = \mathbf{B}_{\text{chain } j} \mathbf{U}_z$ kann unter Zuhilfenahme von $\mathbf{B}_{\text{chain } j}$ berechnet werden. Dabei kann $\mathbf{B}_{\text{chain } j}$ zu

$$\mathbf{B}_{\text{chain } j} = \begin{bmatrix} (1 + u_{,X_j}) & v_{,X_j} & w_{,X_j} \end{bmatrix} \quad (4.15)$$

dargestellt werden. In Gleichung (4.15) sind

$$u_{,X_j} = \frac{u_{2j} - u_{1j}}{L_{0j}} \quad v_{,X_j} = \frac{v_{2j} - v_{1j}}{L_{0j}} \quad w_{,X_j} = \frac{w_{2j} - w_{1j}}{L_{0j}} \quad (4.16)$$

die drei Richtungsableitungen der Verschiebungskomponenten

$$u = \sum_{I=1}^2 N_I(\xi) u_I \quad v = \sum_{I=1}^2 N_I(\xi) v_I \quad w = \sum_{I=1}^2 N_I(\xi) w_I, \quad (4.17)$$

in denen $N_I(\xi)$ durch die linearen Ansatzfunktionen

$$N_1(\xi) = \frac{1}{2} (1 - \xi) \quad N_2(\xi) = \frac{1}{2} (1 + \xi) \quad (4.18)$$

gegeben ist. Die Größen u_I , v_I und w_I repräsentieren die Knotenfreiheitsgrade des Stabelementes mit der Länge L_{0j} .

4.1.2 Tetraederelementanteil der Einheitszelle

Analog zu der Beziehung $\lambda_{\text{chain } j} = \mathbf{B}_{\text{chain } j} \mathbf{U}_z$ eines Stabelementes kann J durch die Relation $J = \mathbf{B}_{\text{tetr}} \mathbf{U}_z$ ausgedrückt werden. Dabei ist $\mathbf{B}_{\text{tetr}}$ eine Funktion der so genannten Volumenkoordinaten, siehe zum Beispiel ZIENKIEWICZ & TAYLOR 2000 [§ 8] für nähere Details. Es ist bekannt, dass Tetraederelemente mit linearen Ansatzfunktionen im Grenzfall der Inkompressibilität zu so genanntem Volumenlocking tendieren. Unterschiedliche

¹Die zwölf Freiheitsgrade basieren auf der Tatsache, dass das Tetraederelement einer Einheitszelle aus vier Knoten mit jeweils drei Freiheitsgraden besteht.

Verfahren wurden im Laufe der Zeit entwickelt, um diesem Effekt entgegenzuwirken. Eine der einfachsten Abhilfen ist die Methode der *selektiv reduzierten Integration*. Bei dieser Methode wird der volumetrische Anteil der Materialantwort in nur einem Gaußpunkt, im Zentrum des Elementes, ausgewertet (dargestellt durch den Index 0). Diese Idee wird auch in dieser Arbeit realisiert. Der innere Anteil der virtuellen Arbeit des Tetraederelementes einer Einheitszelle lässt sich wie folgt darstellen

$$\begin{aligned} g_{\text{int } z}^{\text{tetr}} &= \delta \mathbf{U}_z^T \mathbf{B}_{\text{tetr } 0}^T \left. \frac{\partial W_{\text{tetr}}}{\partial J} \right|_0 V_{0z} \\ &= \delta \mathbf{U}_z^T \mathbf{R}_z^{\text{tetr}}. \end{aligned} \quad (4.19)$$

Überdies wirkt sich diese Einpunktintegration des Tetraederelementes positiv auf die Rechenzeit aus, da Größen wie beispielsweise Spannungen oder Dehnungen nur in *einem* Gaußpunkt berechnet werden müssen.

Eine weitere Möglichkeit Locking-Effekte zu vermeiden, ist das Verwenden von höheren Ansatzfunktionen. Dieses Vorgehen hat den Nachteil, dass die Rechenzeit auf Grund der höheren Bandbreite des globalen Gleichungssystems ansteigt. Alternative Konzepte, wie die Entwicklung so genannter gemischter Elemente (für nähere Details siehe WRIGGERS 2001 [§ 10]) oder spezieller gemischter Elemente, basierend auf der sub-scale-Methode (vgl. CHIUMENTI ET AL. 2002), können ebenfalls angewendet werden.

Nach Diskretisierung des äußeren Lastterms $g_{\text{ext}} = \delta \mathbf{U}^T \mathbf{F}_{\text{ext}}$, Assemblierung sowie Implementierung der Randbedingungen muss letztlich das nichtlineare Gleichungssystem

$$\mathbf{G}(\mathbf{U}) := \mathbf{R}^{\text{truss}}(\mathbf{U}) + \mathbf{R}^{\text{tetr}}(\mathbf{U}) - \mathbf{F}_{\text{ext}} = \mathbf{0} \quad (4.20)$$

mit Hilfe eines Lösungsalgorithmus, hier wurde das Newton-Raphson-Verfahren verwendet, gelöst werden. In Gleichung (4.20) beschreibt $\mathbf{U}$ den globalen Verschiebungsvektor sowie $\mathbf{R}^{\text{truss}}$ und $\mathbf{R}^{\text{tetr}}$ die globalen Residuumskraftvektoren der Stabelemente und des Tetraederelementes.

An dieser Stelle soll noch einmal hervorgehoben werden, dass in dem vorgestellten Modell zwei volumetrische Anteile verwendet werden. Der größere Anteil ist der des Tetraederelementes. Jedoch auch das Materialverhalten des einzelnen Stabelementes ist nicht rein deviatorisch, sondern die Summe eines volumetrischen und eines deviatorischen Anteils, wobei der volumetrische Anteil sehr viel kleiner ist als der des Tetraederelementes.

4.1.3 Mikro-Makro-Übergang

Bei der zuvor beschriebenen Methode ist einer der wichtigsten Punkte der Mikro-Makro-Übergang. Zum einen ist $\lambda_{\text{chain } j}$ als Quotient zwischen dem Kettenendenabstand der deformierten Kette r_j und dem Kettenendenabstand der undeformierten Kette r_{0j} definiert. Zum anderen wird $\lambda_{\text{chain } j}$ auf der Ebene der Finite-Elemente-Methode als Quotient zwischen der deformierten Stabelementlänge L_j und der undeformierten Stabelementlänge L_{0j} berechnet. Daraus ergibt sich folgender Zusammenhang

$$\lambda_{\text{chain } j} = \frac{L_j}{L_{0j}} = \frac{r_j}{r_{0j}} \quad (4.21)$$

zwischen der Mikroskala (r, r_0) und der Makroskala (L_j, L_{0j}) . Diese Annahme bedeutet, dass

- (a) die deformierte Stabelementlänge L_j im Allgemeinen *nicht* gleich dem deformierten Kettenendenabstand r_j sein muss,
- (b) die undeformierte Stablänge L_{0j} *unabhängig* von der Kettengeometrie gewählt werden kann.

Die beiden Punkte (a) und (b) stellen Annahmen dieses Konzeptes dar. Ohne diese Annahmen wäre es nur möglich ein Finite-Elemente-Netz so zu erstellen, dass die Stabelemente die gleiche Länge aufweisen wie reale Polymerketten. Ein solches Netz wäre äußerst fein diskretisiert, und man wäre nicht in der Lage, eine solche Struktur mit der heutzutage zur Verfügung stehenden begrenzten Rechenleistung numerisch zu untersuchen.

Numerische Simulationen: Mechanische Wechselwirkungen zwischen Mikro- und Makroebene

Im Folgenden geht es zunächst darum, die geometrischen und materiellen Eigenschaften einer einzelnen Kette, so wie sie in die Finite-Elemente-Methode implementiert wurde, (vgl. Kapitel 4.1) zu beschreiben und zu diskutieren.

In einem zweiten Punkt wird die mikro-makromechanische Wechselwirkung zwischen der einzelnen Kette (Mikroebene) und dem gesamten Netzwerk (Makroebene) eingehend untersucht und beschrieben.

Um die Leistungsfähigkeit des Modells beurteilen zu können, wird es mit anderen Materialmodellen sowie Experimenten verglichen. In einem letzten Abschnitt werden einige komplexe Strukturen simuliert, die typische Beispiele für heutige industrielle Anwendungen darstellen.

5.1 Materialverhalten der einzelnen Kette

Wie schon im Kapitel 4.1 beschrieben, bestehen die in dieser Arbeit verwendeten Polymeretze aus willkürlich zusammengesetzten Einheitszellen, die sich wiederum mit einem Tetraederelement und sechs Stabelementen beschreiben lassen. Das Materialverhalten *einer* solchen Kette, das heißt $j = 1$, soll im Folgenden untersucht werden. Es werden nochmals kurz die verwendeten Formeln zusammengestellt. Die freie Helmholtz-Energie lässt sich zu

$$W_{\text{chain}} = k n \Theta \left[\frac{\lambda_{\text{chain}}}{\sqrt{n}} \beta \gamma + \ln \frac{\beta}{\sinh \beta} \right] \quad (5.1)$$

angeben. k beschreibt wiederum die Boltzmann-Konstante, n die Anzahl der Kettensegmente und Θ die absolute Temperatur. $\lambda_{\text{chain}} = r/r_0$ stellt die Streckung der Kette dar (zur Definition von r und r_0 siehe Kapitel 4.1.3).

r_0 kann unter Zuhilfenahme der Gleichung (3.13) zu

$$r_0 = l \sqrt{n} \underbrace{\sqrt{(1 + \cos \vartheta)/(1 - \cos \vartheta)} \sqrt{(1 + \cos \varphi)/(1 - \cos \varphi)}}_{=: \gamma} = l \sqrt{n} \gamma \quad (5.2)$$

angegeben werden. In Gleichung (5.2) beschreibt φ den Rotationswinkel des jeweiligen Kettensegmentes und $\vartheta = 180^\circ - \delta$ den Bindungswinkel zwischen den jeweiligen Segmenten in Abhängigkeit des Valenzwinkels δ . Der Einfluss von r_0 , ausgedrückt durch γ , auf das Materialverhalten des gesamten Netzwerkes wird in Kapitel 5.2.2 genauer betrachtet. Der Faktor β kann durch die inverse Langevin-Funktion (nach KUHN & GRÜN 1942) unter Berücksichtigung von (5.2) wie folgt angegeben werden

$$\begin{aligned} \beta &= \mathcal{L}^{-1} \left(\frac{\lambda_{\text{chain}}}{\sqrt{n}} \gamma \right) \\ &\approx 3 \frac{\lambda_{\text{chain}}}{\sqrt{n}} \gamma + \frac{9}{5} \left(\frac{\lambda_{\text{chain}}}{\sqrt{n}} \gamma \right)^3 + \frac{297}{175} \left(\frac{\lambda_{\text{chain}}}{\sqrt{n}} \gamma \right)^5 + \frac{1539}{875} \left(\frac{\lambda_{\text{chain}}}{\sqrt{n}} \gamma \right)^7. \end{aligned} \quad (5.3)$$

Wie in Gleichung (5.3) erkennbar wird, hängt β von n , γ und der Anzahl der Approximationsterme der Reihenentwicklung, hier im Folgenden TA genannt, ab. Wird $\gamma = 1$ gesetzt, so ist (5.3) identisch mit Ausdruck (3.60), der typischerweise in der Langevin-Statistik Verwendung findet. In diesem Zusammenhang ist die Auswirkung von mehr als 4 Reihengliedern auf das mikromechanische sowie das makromechanische Materialverhalten von Interesse. Aus diesem Grund wird eine erweiterte Langevin-Funktion berechnet. Das Verfahren zur Berechnung dieser Funktion ist in Anhang D beschrieben. Man erhält letztlich die Reihenentwicklung zum Beispiel bis zum zehnten Term (TA = 10) zu

$$\begin{aligned} \beta &= \mathcal{L}^{-1} \left(\frac{\lambda_{\text{chain}}}{\sqrt{n}} \gamma \right) \approx 3 \frac{\lambda_{\text{chain}}}{\sqrt{n}} \gamma + \frac{9}{5} \left(\frac{\lambda_{\text{chain}}}{\sqrt{n}} \gamma \right)^3 + \frac{297}{175} \left(\frac{\lambda_{\text{chain}}}{\sqrt{n}} \gamma \right)^5 + \frac{1539}{875} \left(\frac{\lambda_{\text{chain}}}{\sqrt{n}} \gamma \right)^7 \\ &\quad + \frac{672}{359} \left(\frac{\lambda_{\text{chain}}}{\sqrt{n}} \gamma \right)^9 + \frac{10877}{5446} \left(\frac{\lambda_{\text{chain}}}{\sqrt{n}} \gamma \right)^{11} + \frac{3427}{1622} \left(\frac{\lambda_{\text{chain}}}{\sqrt{n}} \gamma \right)^{13} + \frac{13771}{6253} \left(\frac{\lambda_{\text{chain}}}{\sqrt{n}} \gamma \right)^{15} \\ &\quad + \frac{3999}{1775} \left(\frac{\lambda_{\text{chain}}}{\sqrt{n}} \gamma \right)^{17} + \frac{2249}{997} \left(\frac{\lambda_{\text{chain}}}{\sqrt{n}} \gamma \right)^{19}. \end{aligned} \quad (5.4)$$

Abbildung 5.1 zeigt das Materialverhalten einer einzelnen Kette in Abhängigkeit von n und TA. Dabei beschreibt λ_{chain} die Streckung und

$$F_{\text{chain}} = \frac{\partial W_{\text{chain}}}{\partial r} = \frac{\partial W_{\text{chain}}}{\partial \lambda_{\text{chain}}} \frac{1}{r_0} + \frac{\partial W_{\text{chain}}}{\partial \beta} \frac{\partial \beta}{\partial \lambda_{\text{chain}}} \frac{1}{r_0} \quad (5.5)$$

die Kraft, die in einer einzelnen Kette wirkt. Es ist in Abbildung 5.1 (a) zu erkennen, dass ein Ansteigen von n zu einem Abfallen der Kettensteifigkeit führt, dies wird besonders bei höheren Streckungen der Kette deutlich. Ein vergleichbares Verhalten ist zu erkennen, wenn TA abfällt, siehe Abbildung 5.1 (b).

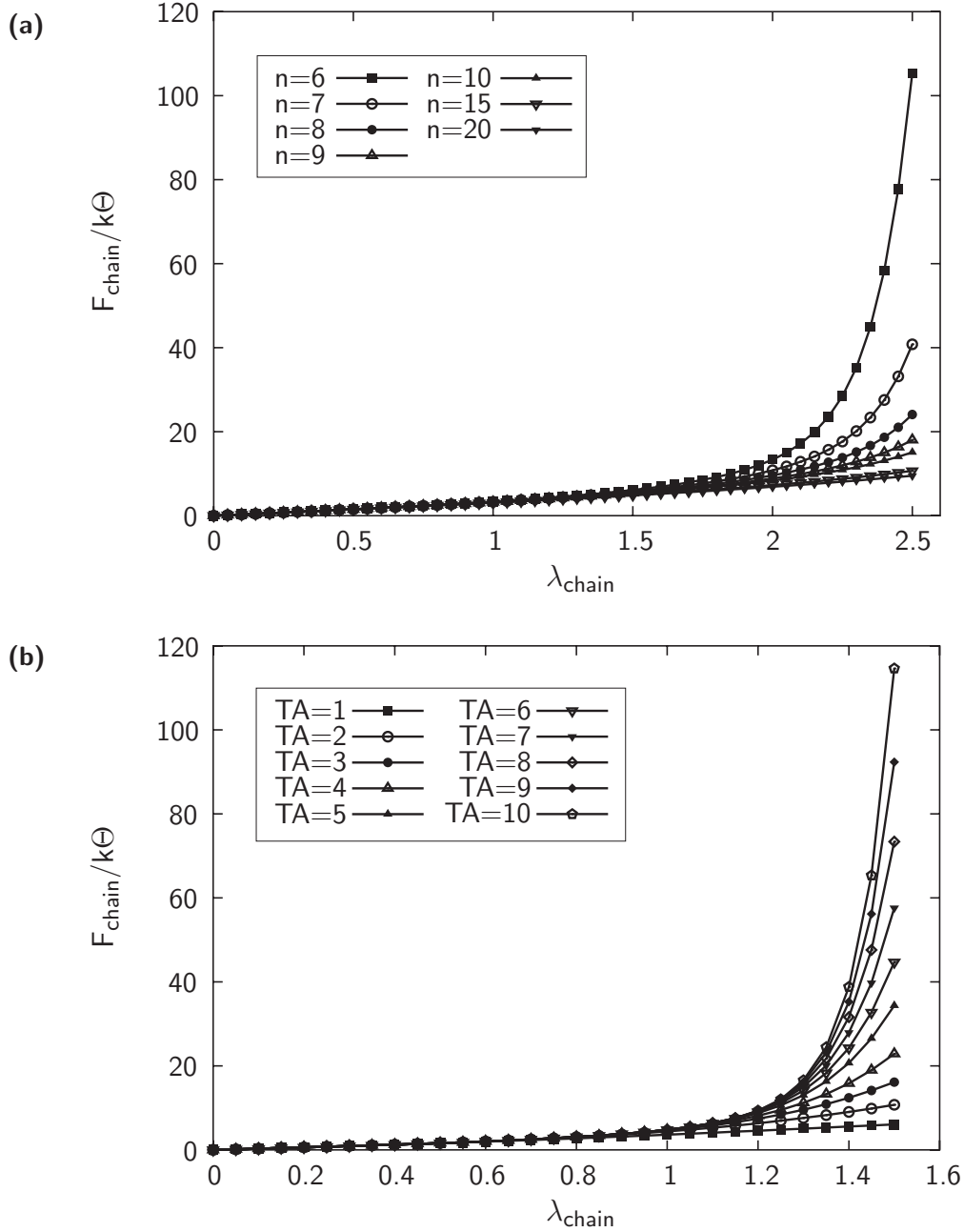


Abbildung 5.1. Materialverhalten einer einzelnen Kette unter Zug: (a) Variation von n ($TA=10, \gamma=1$) und (b) Variation der Termanzahl TA ($n=2, \gamma=1$)

Jedoch zeigt sich hier, dass kein Konvergenzverhalten in Abhängigkeit von der Termanzahl TA zu bemerken ist. Ganz im Gegenteil, schaut man sich beispielsweise die Kettenkräfte für die maximal auftretende Kettenstreckung ($\lambda_{\text{chain}} = 1.5$) an, so divergiert das Ergebnis. Wie sich später noch zeigen wird (siehe Seite 55) hat dieser Effekt der einzelnen Kette unterschiedliche Einflüsse auf das Verhalten des gesamten Netzwerkes, in Abhängigkeit des Deformationszustandes.

Der Einfluss auf das Materialverhalten der einzelnen Ketten durch den dritten Parameter γ ist in Abbildung 5.2 beschrieben. Dabei steigt die Kettensteifigkeit mit dem Anwachsen des Parameters.

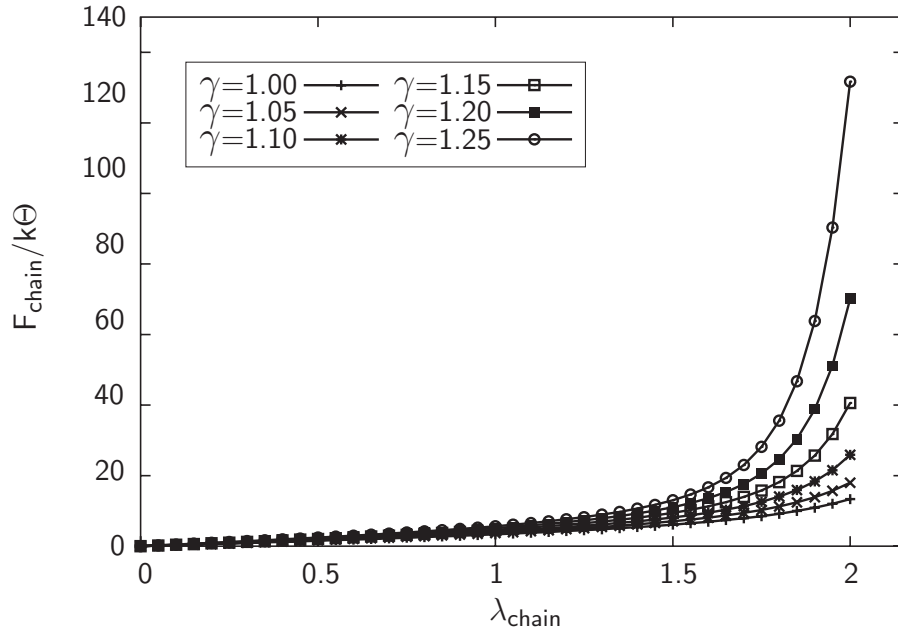


Abbildung 5.2. Materialverhalten einer einzelnen Kette unter Zug: Variation von γ ($TA=10$, $n=6$)

Um diese Beobachtung zu erklären, wird zunächst ein relativ einfaches System definiert. Dieses System besteht aus 8 Stabelementen, die, wie in Abbildung 5.3 dargestellt, unter

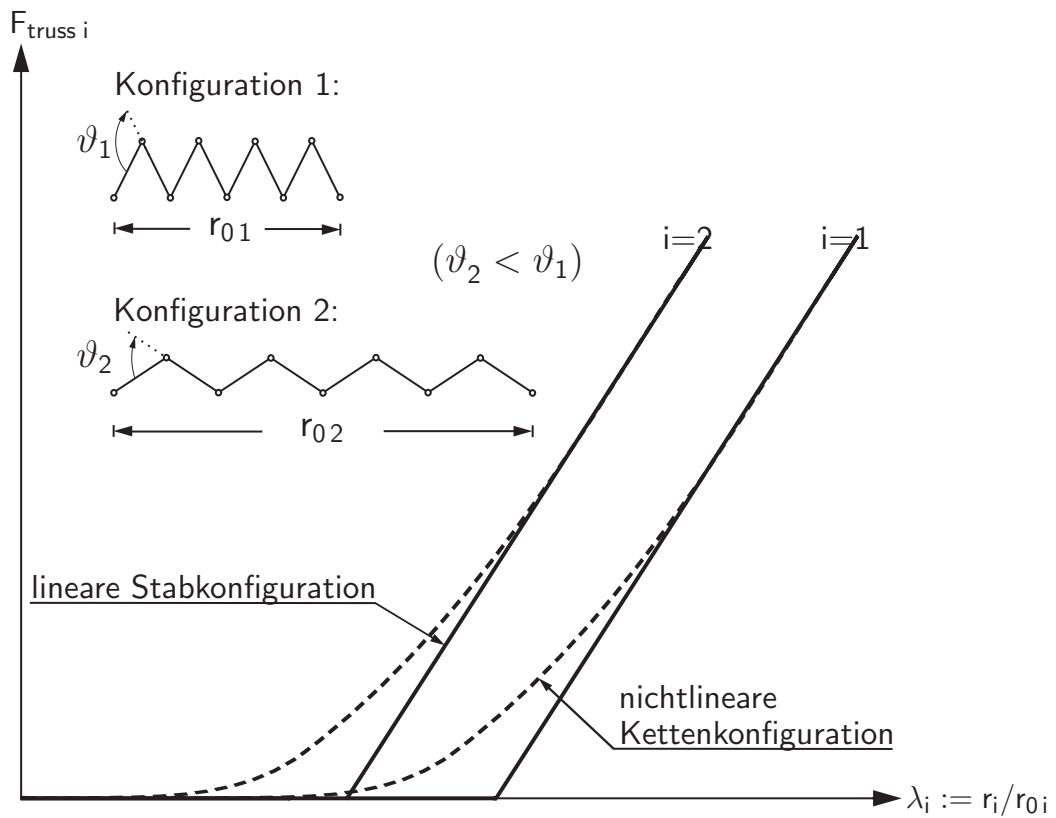


Abbildung 5.3. Verhalten zweier linearer Stab- (durchgezogene Kurven) und zweier nichtlinearer Kettenkonfigurationen (gestrichelte Kurven) unter Zugbelastung (Nebenelement: Darstellung zweier unterschiedlicher Konfigurationen mit unterschiedlichen Bindungswinkel ϑ)

unterschiedlichen Bindungswinkeln ϑ miteinander verbunden sind. Der maximal gestreckte Zustand (angedeutet durch den Index "ex") wird erreicht, wenn die Streckung folgenden Wert annimmt $\lambda_{\text{ex}} = r_{\text{ex}}/r_0 = nl/(nl \cos \vartheta) = 1/\cos \vartheta$. Da der Bindungswinkel von Konfiguration 2 kleiner ist als der von Konfiguration 1 ($\vartheta_2 < \vartheta_1$), ist auch λ_{ex} für die zweite Konfiguration kleiner als für die erste. Das bedeutet, weisen alle Stabelemente identische Steifigkeiten und ein lineares Kraft-Verschiebungs-Verhältnis auf, so erhält man zwei unterschiedliche Materialantworten, siehe die durchgezogene Kurve in Abbildung 5.3. Ist das Materialverhalten der einzelnen Stäbe dagegen nichtlinear, so ist auch das Ergebnis durch eine nichtlineare Kurve gekennzeichnet, dargestellt durch die gestrichelte Kurve.

Was hier anhand eines sehr einfachen Beispiels gezeigt wurde, ist auch in Abbildung 5.2 wiederzufinden.

An dieser Stelle sei darauf hingewiesen, dass die Kettenkraft F_{chain} für den undeformierten Zustand ($\lambda_{\text{chain}} = 1$) ungleich Null ist. Für $\lambda_{\text{chain}} = 0$ (was gleichbedeutend mit $r = 0$ ist) ist auch die Kettenkraft Null. Diese Tatsache liegt in der Verzerrungsenergiefunktion begründet, die mit Hilfe der statistischen Mechanik hergeleitet wurde, siehe Kapitel 3.3. Es kann gezeigt werden, dass die wahrscheinlichste Konfiguration einer Kette diejenige ist, wenn sich Anfangs- und Endpunkt der Kette in einem Punkt treffen. Diese Tatsache hat, wie im folgendem Kapitel gezeigt wird, keinen negativen Einfluss auf das makromechanische Materialverhalten des gesamten Netzwerkes.

5.2 Eigenschaften des Netzwerkes

5.2.1 Einfluss von TA auf das makromechanische Materialverhalten

Ziel dieses Kapitels ist es, das makromechanische Materialverhalten eines Netzwerkes, welches von den einzelnen Ketten im Netzwerk beeinflusst wird, zu untersuchen. Dazu wird zunächst ein Finite-Elemente-Netz mit 37116 Stabelementen je mm^3 generiert und daran

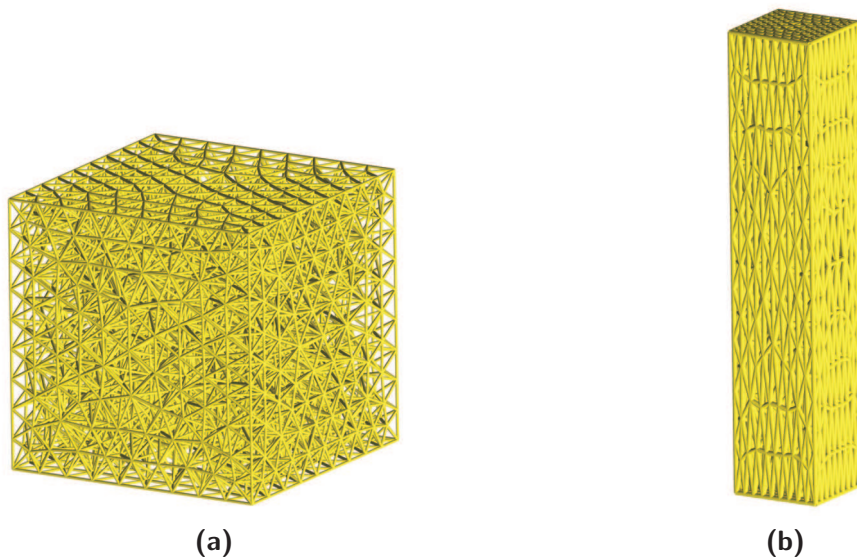


Abbildung 5.4. Typisches Finite-Elemente-Netz ($1 \text{ mm} \times 1 \text{ mm} \times 1 \text{ mm}$), hier mit 37116 Stabelementen: (a) unverformtes Netz und (b) verformtes Netz (skaliert)

uniaxiale Zugsimulationen¹ durchgeführt. Abbildung 5.4 (a) zeigt das undeformierte Netz, und in (b) ist das deformierte Netz in skaliert Form dargestellt. Für die Simulationen werden die Parameter wie in Tabelle 5.1 dargestellt gewählt.

$f_{\text{chain}} = N/N_{\text{truss}} [-]$	$5.146 \cdot 10^{16}$	$n [-]$	30	$k [\text{Nmm/K}]$	$1.380662 \cdot 10^{-20}$
TA [-]	vgl. Text	$\gamma [-]$	1	$\Theta [\text{K}]$	273
$K [\text{N/mm}^2]$	10^5	$N [\text{mm}^{-3}]$	$1.910 \cdot 10^{21}$		

Tabelle 5.1. Verwendete Parameter ($N_{\text{truss}} = 37116 \text{ mm}^{-3}$)

Bemerkung 5.1. An dieser Stelle sei bemerkt, dass die Parameter N , n und γ (und somit auch ϑ und φ) physikalisch basiert und bekannt sind, wenn die einzelnen Komponenten der Polymerzusammensetzung bekannt sind. Ebenso sind k , die Boltzmann-Konstante und Θ , die absolute Temperatur von vornherein bekannt. Der Parameter $f_{\text{chain}} = N/N_{\text{truss}}$ bzw. N_{truss} dagegen, ist in geeigneter Weise (vgl. Kapitel 5.2.5) zu wählen. K (Gleichung (4.5)) beschreibt den Kompressibilitätsmodul, mit dem der Grad der Inkompressibilität zu steuern ist. ■

Wie in Abbildung 5.5² zu erkennen ist, beeinflusst der Parameter TA (Anzahl der Terme in der Langevin-Funktion) das Materialverhalten des Netzwerkes erheblich. Für moderate Streckungen sind keine Unterschiede zu erkennen, jedoch ändert sich dies mit Zunahme der Netzwerkstreckung. Wird nur ein Term in der Reihenentwicklung (TA=1) berücksichtigt, weist die dazugehörige Kurve in Abbildung 5.5 Neo-Hooke-ähnliches Materialverhalten (einfache Krümmung der Kurve) auf. Wird TA dagegen größer als eins gewählt, so erhält man als Materialantwort den für Elastomere typischen S-förmigen Kurvenverlauf.

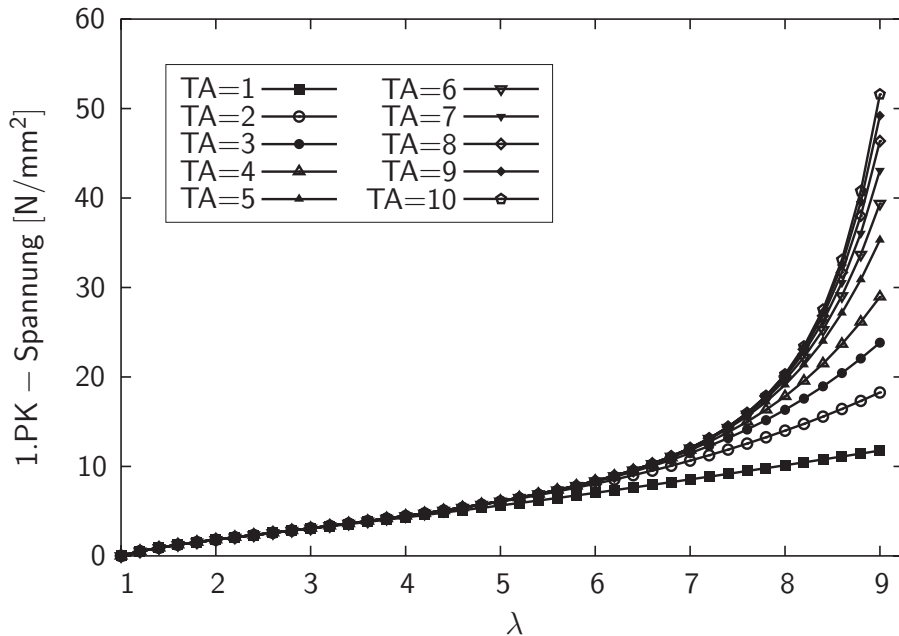


Abbildung 5.5. Uniaxiale Zugsimulationen: Einfluss von TA

¹Zur Definition des Deformationszustandes siehe Anhang E.

²Hier, wie auch bei den folgenden graphischen Darstellungen, wird die Komponente P_{11} des 1. Piola-Kirchhoff-Spannungstensors über die Streckung aufgetragen.

Im Weiteren stellt sich nunmehr die Frage, wie sich TA auf das Materialverhalten unter verschiedenen Verformungszuständen in Abhängigkeit von λ_{chain} auswirkt. Dazu werden neben uniaxialen Zugversuchen im Weiteren reine Schub-, biaxiale Zug- und uniaxiale Druckversuche³ simuliert. Für diese Simulationen wird ein Netz mit 8892 Stabelementen gewählt. Die Stablängenverteilung des verwendeten Netzes ist in Abbildung 5.6 gezeigt, die durchschnittliche Stablänge beträgt $L_{0\text{aver}} = 0.137$ mm.

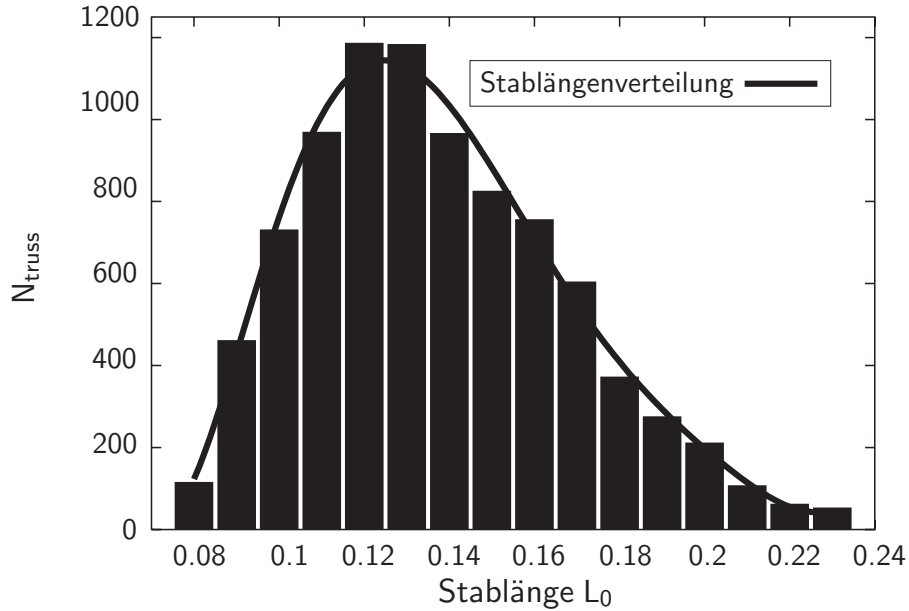


Abbildung 5.6. Stablängenverteilung eines Finite-Elemente-Netzes mit $N_{\text{truss}} = 8892$ je mm^3

Zunächst werden uniaxiale Zugversuche simuliert, dabei werden die Parameter aus Tabelle 5.2 verwendet.

$f_{\text{chain}} = N/N_{\text{truss}} [-]$	$2.043 \cdot 10^{18}$	$n [-]$	30	$k [\text{Nmm/K}]$	$1.380662 \cdot 10^{-20}$
TA $[-]$	vgl. Text	$\gamma [-]$	1	$\Theta [\text{K}]$	273
$K [\text{N/mm}^2]$	10^6	$N [\text{mm}^{-3}]$	$1.817 \cdot 10^{22}$		

Tabelle 5.2. Verwendete Parameter ($N_{\text{truss}} = 8892 \text{ mm}^{-3}$)

Abbildung 5.7 (a) zeigt die unterschiedlichen Kurvenverläufe von TA = 1 bis TA = 10. Bis zu einer Streckung $\lambda = 5$ zeigen die Verläufe kaum Unterschiede, aber in dem Bereich $5 < \lambda \leq 9$ sind besonders große Unterschiede zu erkennen. Das bedeutet, dass man in dem Bereich $\lambda \leq 5$ keinen signifikanten Fehler macht, wenn man mit einer geringeren Anzahl von Reihentermen TA rechnet. Möchte man jedoch höhere Streckungen simulieren, empfiehlt es sich, eine höhere Termanzahl zu verwenden. Es ist verständlich, dass Netze mit extrem gestreckten Ketten eine stärkere Abhängigkeit von der Termanzahl zeigen, als Netze mit moderaten Streckungen. Dieser Effekt ist ebenfalls in Abbildung 5.7 (b) zu erkennen. In dieser Abbildung ist die Verteilung der Kettenstreckungen in Abhängigkeit von

³Zur Definition der Deformationszustände siehe Anhang E.

den Stabelementen bei einer makroskopischen Netzwerkstreckung $\lambda = 5$ (Kreuze) sowie bei $\lambda = 9$ (Säulen) dargestellt. Die Verteilung der geringeren Netzwerkstreckung ($\lambda = 5$) zeigt im Vergleich mit der höheren Netzwerkstreckung ($\lambda = 9$) zum einen eine geringere Streckung für die einzelnen Ketten und zum anderen eine gleichmäßigere Verteilung. Die durchschnittliche Kettenstreckung beträgt hier $\lambda_{\text{chain aver}} = 2.44$. Bei der Simulation der höheren Netzwerkstreckung lässt sich der Durchschnittswert zu $\lambda_{\text{chain aver}} = 4.28$ berechnen.

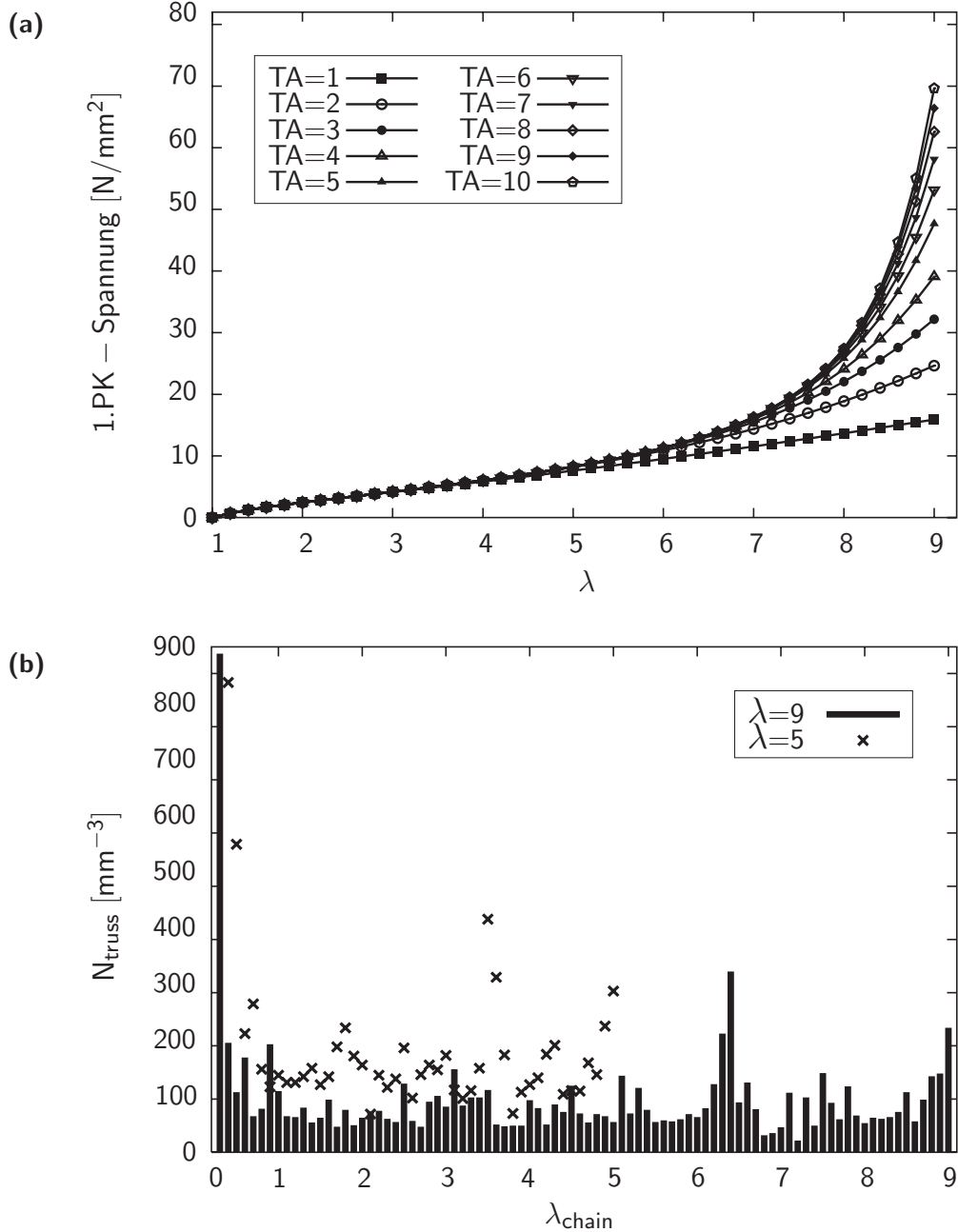


Abbildung 5.7. Uniaxiale Zugsimulationen: (a) Variation von TA und (b) Verteilung der Kettenstreckung

In einem weiteren Punkt wurden reine Schubversuche simuliert, siehe Abbildung 5.8 (a). Die Verteilungen der Streckungen jeder einzelnen Netzwerkkette sind in Abbildung 5.8 (b) dargestellt ($\lambda = 5$: $\lambda_{\text{chain aver}} = 2.56$, $\lambda = 9$: $\lambda_{\text{chain aver}} = 4.42$).

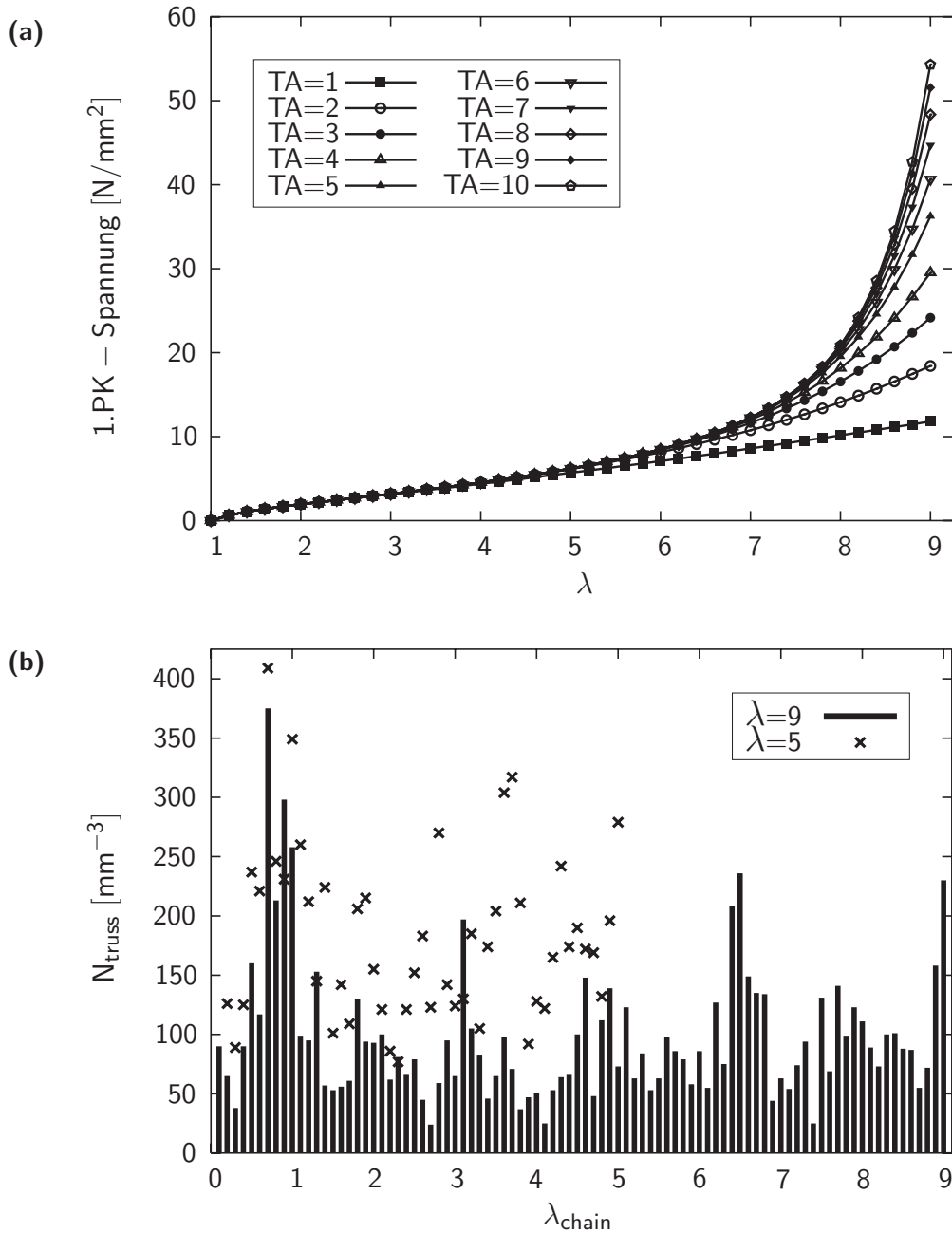


Abbildung 5.8. Reine Schubsimulationen: (a) Variation von TA und (b) Verteilung der Kettenstreckung

Auf Seite 49 wurde bereits angesprochen, dass sich bei einem einfachen Zugversuch einer einzelnen Ketten in Abhängigkeit der Termanzahl TA *kein* Konvergenzverhalten einstellt. An dieser Stelle soll nun kurz auf das Materialverhalten eines Netzwerkes in Abhängigkeit der Termanzahl für unterschiedliche Deformationszustände eingegangen werden.

Abbildung 5.7 (a) zeigt den Einfluss von TA bei uniaxialen Zugsimulationen. Hier stellt sich ein deutliches Konvergenzverhalten ein. Dies ist besonders an den Spannungen für die maximale Netzwerkstreckung ($\lambda = 9.0$) zu erkennen. Ein ähnliches Verhalten ist auch bei dem reinen Schubdeformationszustand, siehe Abbildung 5.8 (a), festzustellen. Es kann somit für diese beiden Deformationszustände gesagt werden, dass eine Erweiterung

der Termanzahl, so wie sie in Gleichung (5.4) durchgeführt wurde, in diesen beiden Fällen zu einem konvergierten Materialverhalten des Netzwerkes führt.

Bei den biaxialen Zugsimulationen (Abbildung 5.9 (a)) zeigen die Ketten generell höhere Streckungswerte, siehe Abbildung 5.9 (b), ($\lambda = 5$: $\lambda_{\text{chain aver}} = 3.91$, $\lambda = 9$: $\lambda_{\text{chain aver}} = 7.05$). Hier stellt sich, im Gegensatz zu den ersten beiden Deformationszuständen, kein Konvergenzverhalten mit zunehmender Termanzahl ein.

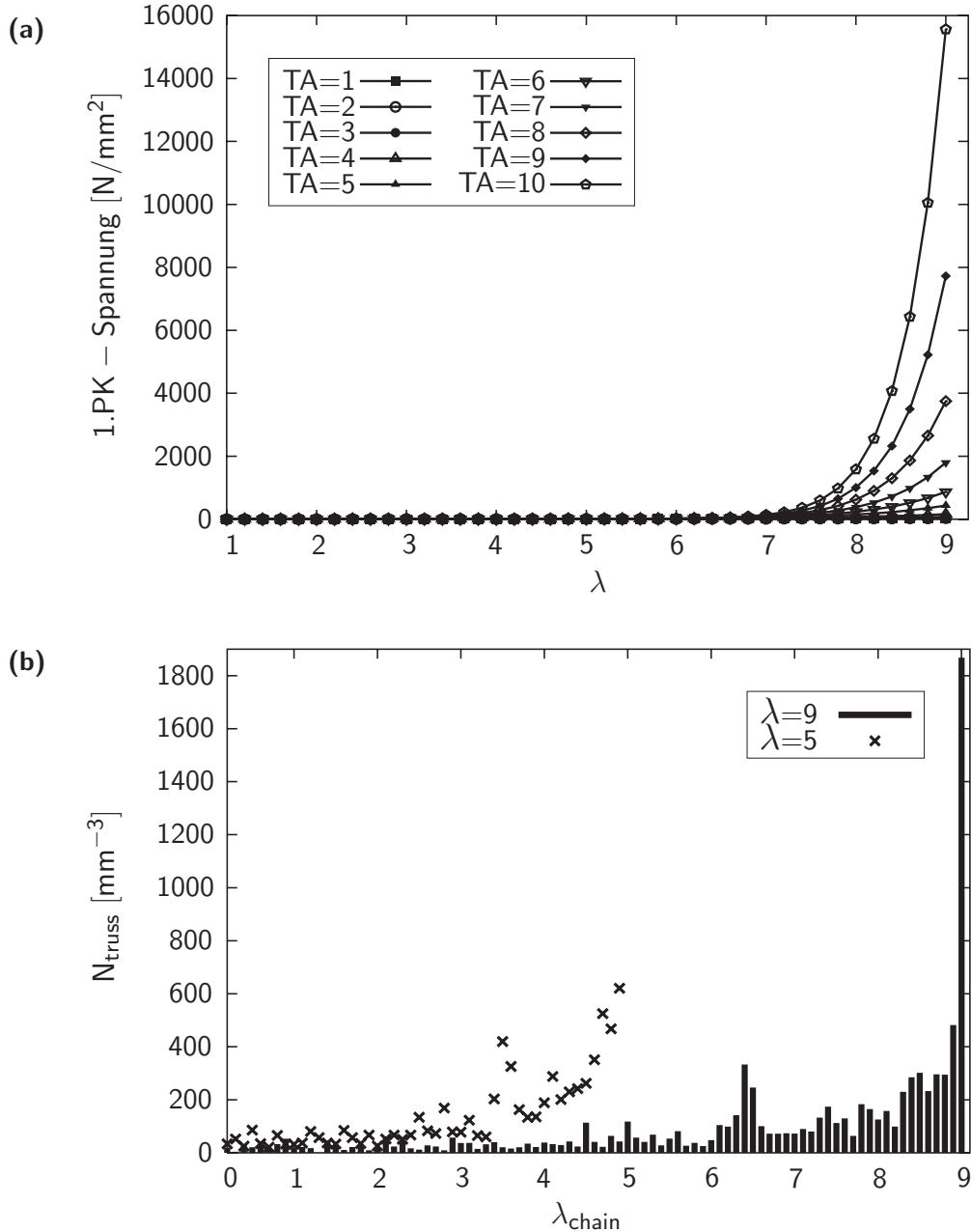


Abbildung 5.9. Biaxiale Zugsimulationen: (a) Variation von TA und (b) Verteilung der Kettenstreckung

In einem letzten Schritt wurden uniaxiale Drucksimulationen (vgl. Abbildung 5.10 (a)) durchgeführt. Auf Grund der Tatsache, dass das Materialverhalten von Polymeren nahezu inkompressibel ist, werden besonders bei Simulationen, bei denen in irgendeiner Weise

eine Druckbeanspruchung ausgeübt wird, die Ketten senkrecht zur Belastungsrichtung gestreckt und die Ketten in Belastungsrichtung gestaucht (in diesen Ketten ist die Kraft gleich Null, da Ketten keine Druckkräfte aufnehmen können). Die Kraft, welche die Ketten in Belastungsrichtung aufnehmen müssten, wird von den Tetraederelementen aufgenommen.

Der Wert der durchschnittlichen Kettenstreckung ist bedeutend kleiner als bei den anderen drei Verformungszuständen ($\lambda = 0.15$: $\lambda_{\text{chain aver}} = 2.03$), siehe Abbildung 5.10 (b). Daher ist auch das makromechanische Materialverhalten in Abbildung 5.10 (a) praktisch unabhängig von TA.

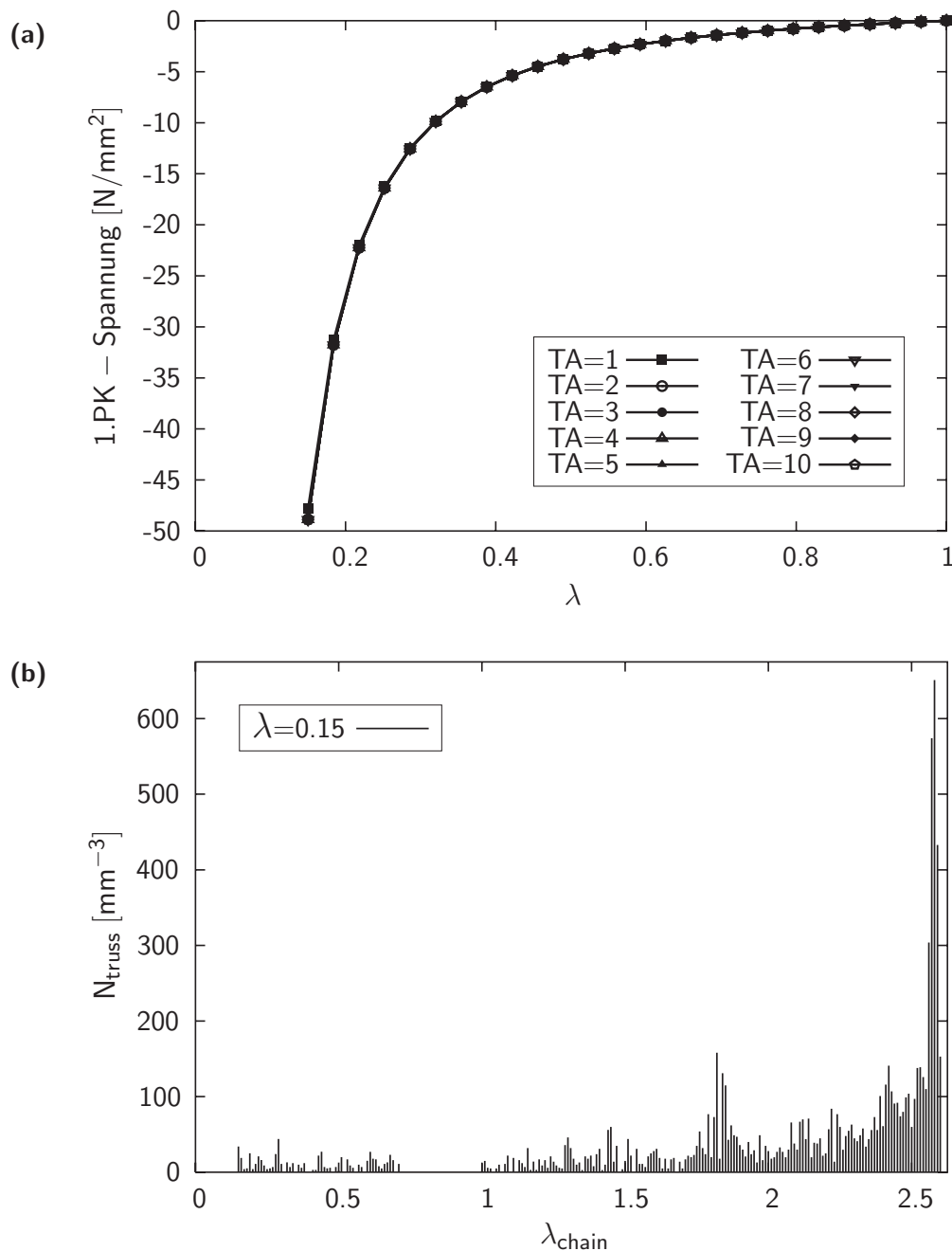


Abbildung 5.10. Uniaxiale Druckversuche: (a) Variation von TA und (b) Verteilung der Kettenstreckung

Abbildung 5.11 stellt das Verhalten der Ketten bei einer uniaxialen Drucksimulation in Abhängigkeit von α dar. Dabei beschreibt α den Winkel zwischen den Stabelementen und der Ebene senkrecht zur Belastungsrichtung. Abbildung 5.11 (a) zeigt die Verteilung von α in Abhängigkeit von der Anzahl der Stabelemente N_{truss} für den unbelasteten (Kreuze) und belasteten Zustand (Säulen) der uniaxialen Drucksimulation. Im unbelasteten Zustand ist eine relativ homogene Kettenverteilung zu erkennen. Wird die Probe belastet, steigt die Anzahl derjenigen Ketten an, die einen kleinen Winkel aufweisen (besonders für $\alpha = 0$). Diese Ketten sind senkrecht (für $\alpha = 0$) bzw. nahezu senkrecht (für $\alpha \approx 0$) zur Belastungsrichtung ausgerichtet und weisen hohe Kettenkräfte auf, siehe Abbildung 5.11 (b).

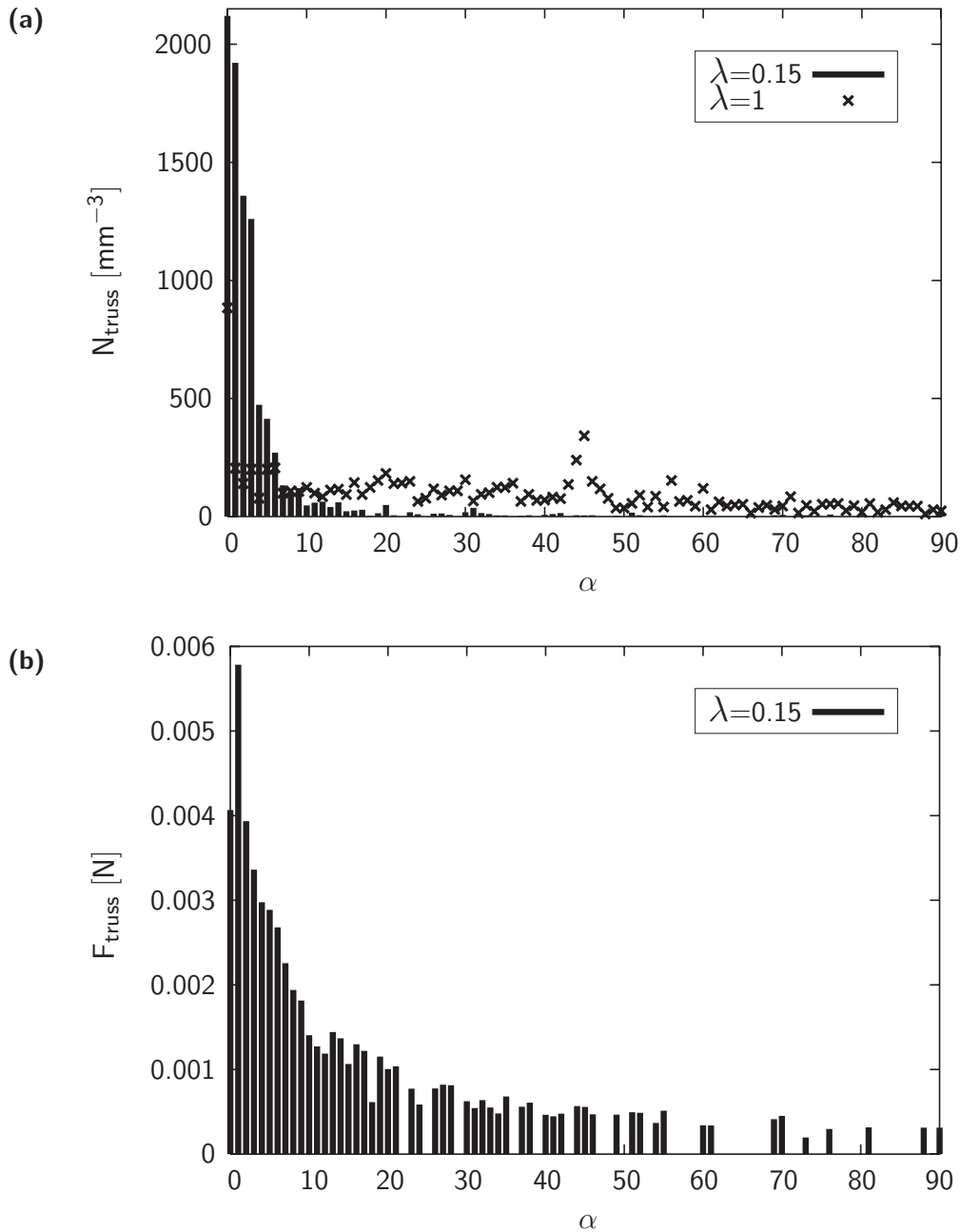


Abbildung 5.11. Uniaxiale Druckversuche: (a) Winkelverteilung im belasteten (Säulen) und unbelasteten Zustand (Kreuze) und (b) Verteilung der Kettenkräfte in Abhängigkeit des Winkels α

Wie schon zuvor in diesem Kapitel angesprochen, wird die Materialantwort des globalen Netzes nicht durch die Tatsache, dass die Kraft in der einzelnen Kette im undeformierten Zustand ($\lambda_{\text{chain}} = 1$) ungleich Null ist, beeinflusst.

5.2.2 Einfluss des Kettenendenabstandes auf das makromechanische Materialverhalten

In diesem Kapitel soll die Abhängigkeit des makromechanischen Materialverhaltes von dem Kettenendenabstand untersucht werden. Dazu ist in Abbildung 5.12 eine undeform-

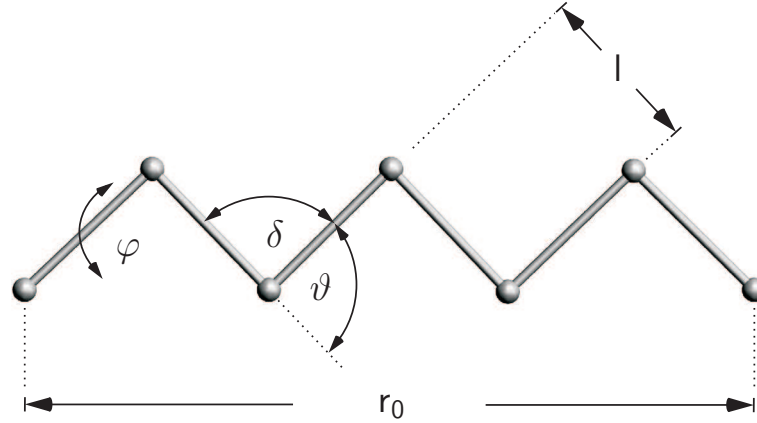


Abbildung 5.12. Idealisierte Kette mit sechs Kettensegmenten

mierte, aus sechs Segmenten ($n = 6$) bestehende, ideale Kette dargestellt. l beschreibt die Segmentlänge. Der Winkel δ zwischen zwei Segmenten wird als Valenzwinkel (vgl. auch Kapitel 2) bezeichnet und kann für die meisten polymeren Materialien als konstant zu $\delta = 109.5^\circ$ angegeben werden. Der Bindungswinkel ϑ ist die Differenz zwischen 180° und dem Valenzwinkel. Der Rotationswinkel φ beschreibt die Rotation der einzelnen Kettensegmente und ist innerhalb einer Kette nicht konstant.

Basierend auf der statistischen Mechanik kann eine Relation für den Kettenendenabstand in Abhängigkeit von der Anzahl der Segmente n , der Segmentlänge l , dem Bindungswinkel ϑ und dem Rotationswinkel φ nach Gleichung (5.2) zu $r_0 = l\sqrt{n}\gamma$ angegeben werden, siehe auch Gleichung (3.13). Dieser Ansatz zur Beschreibung des Kettenendenabstandes basiert darauf, dass erstens alle Segmente die gleiche Länge aufweisen, zweitens wird nur ein Bindungswinkel je Kette verwendet und letztendlich wird für den Rotationswinkel ein Durchschnittswert angesetzt, da dieser Winkel in einer realen Kette nicht konstant ist (vgl. Kapitel 3.2.3). Wie in Kapitel 4.1 zu erkennen ist (Gleichung 4.3), wurde die Relation (5.2) in die Verzerrungsenergiefunktion der einzelnen Kette implementiert und ermöglicht somit eine Änderung des Kettenendenabstandes über die Winkel ϑ und φ . Dabei kann die Stabelementlänge L_0 *unabhängig* von dem Kettenendenabstand r_0 gewählt werden.

Unter den drei Parametern l , n und γ , die den Kettenendenabstand r_0 beschreiben, findet man nur zwei Größen n und γ in der freien Helmholtz-Energiefunktion W_{chain} wieder, siehe Gleichung (5.1). Somit ist das Ergebnis der Finite-Elemente-Berechnung *unabhängig* von l . Im Gegensatz dazu ist der momentane Kettenendenabstand $r = \lambda_{\text{chain}}(l\sqrt{n}\gamma)$ natürlich *abhängig* von l .

Das Ergebnis einer Finite-Elemente-Berechnung zeigt große Abhängigkeit von den Parametern n und γ . Der Einfluss von γ auf die Materialantwort ist in Abbildung 5.13 dargestellt. Steigt γ an, dies ist identisch mit einer Erhöhung des Kettenendenabstandes, steigt auch die Steifigkeit des Netzes. Diese Beobachtungen sind identisch mit denen einer einzelnen Kette in Kapitel 5.1, Abbildung 5.2. Auch die dort dargelegte Erklärung dieses Effektes ist auf dieses komplexere Netzwerk übertragbar.

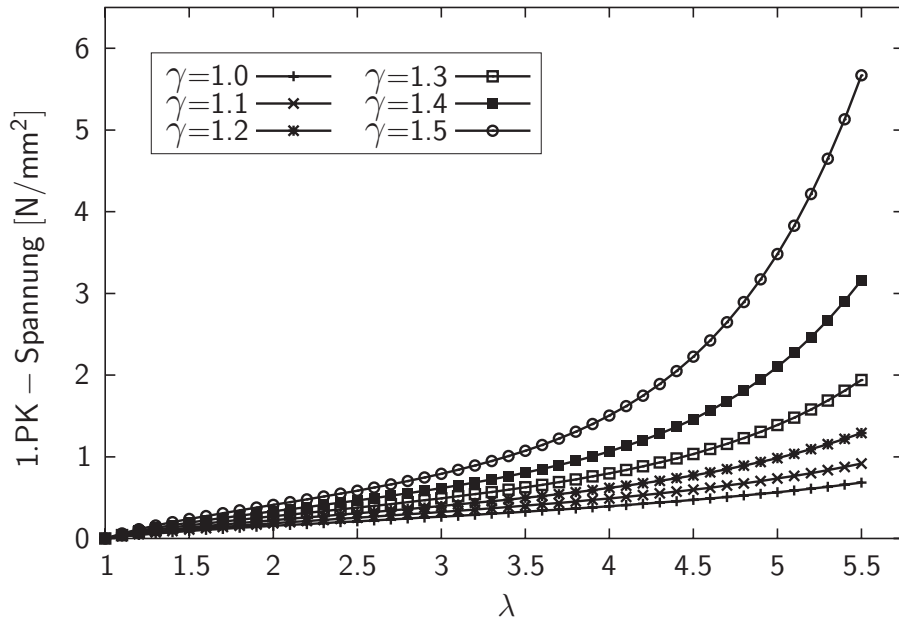


Abbildung 5.13. Uniaxiale Zugsimulationen: Einfluss von γ auf das Netzwerk

In Tabelle 5.3 sind die bei diesen Simulationen verwendeten Parameter dargestellt.

$f_{\text{chain}} = N/N_{\text{truss}} [-]$	$2.329 \cdot 10^{18}$	$n [-]$	10	$k [\text{Nmm/K}]$	$1.380662 \cdot 10^{-20}$
TA [-]	10	$\gamma [-]$	vgl. Text	$\Theta [\text{K}]$	273
$K [\text{N/mm}^2]$	10^6	$N [\text{mm}^{-3}]$	$2.071 \cdot 10^{22}$		

Tabelle 5.3. Verwendete Parameter ($N_{\text{truss}} = 8892 \text{ mm}^{-3}$)

Eine weitere Methode, um den Kettenendenabstand zu steuern, ist die Modifikation von n (Anzahl der Segmente je Kette). So führt ein Ansteigen von n zwangsläufig auch zu einer Vergrößerung des Kettenendenabstandes und umgekehrt. Jedoch kann dieser Effekt nicht durch die Beobachtungen in Kapitel 5.1 erklärt werden. Die hier vorliegende Beobachtung ist vielmehr ein nichtlinearer Effekt, der in der statistischen Beschaffenheit der Polymerkette begründet ist. Eine hinreichend große Anzahl von Segmenten führt zu Neo-Hooke-ähnlichem Verhalten, während eine moderatere Wahl von n zu dem typischen S-förmigen Materialverhalten führt, siehe Abbildung 5.14. Dieser Einfluss ist ähnlich dem, den man bei der Variation von n (vgl. Abbildung 5.1 (a)) der einzelnen Kette erkennen kann.

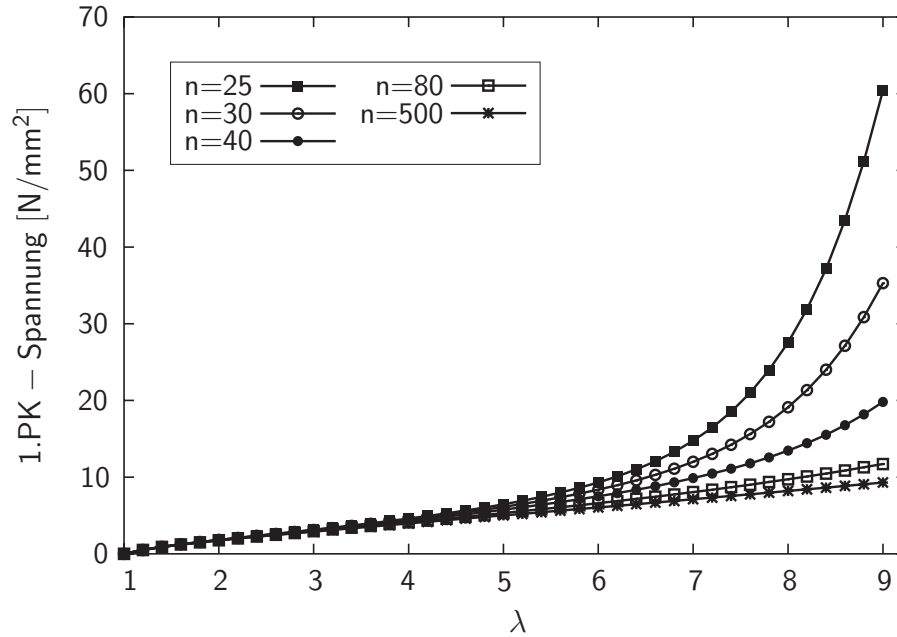


Abbildung 5.14. Uniaxiale Zugsimulationen: Einfluss von n auf das Netzwerk

Abbildung 5.14 zeigt den Einfluss von n unter Berücksichtigung der in Tabelle 5.4 dargestellten Parameter.

$f_{\text{chain}} = N/N_{\text{truss}} [-]$	$5.146 \cdot 10^{16}$	$n [-]$	vgl. Text	$k [\text{Nmm/K}]$	$1.380662 \cdot 10^{-20}$
TA $[-]$	5	$\gamma [-]$	1	$\Theta [\text{K}]$	273
$K [\text{N/mm}^2]$	10^5	$N [\text{mm}^{-3}]$	$1.910 \cdot 10^{21}$		

Tabelle 5.4. Verwendete Parameter ($N_{\text{truss}} = 37116 \text{ mm}^{-3}$)

5.2.3 Nichtaffine Netzwerke

Die meisten Netzwerkmodelle basieren auf der so genannten Affinitätsannahme, siehe auch Anhang B.1.1. Diese Annahme sagt aus, dass sich eine deformierte Kette in einem deformierten Netzwerk in der gleichen Relation verformt wie das gesamte Netzwerk. In Abbildung 5.15 ist der Deformationszustand reiner Schub dargestellt. Die vier Ketten deformieren sich affin zu dem gesamten Netzwerk (durchgezogene Linien). Dabei beträgt die Streckung jeder dieser Ketten $\lambda_{\text{chain}} = \sqrt{(1 + \lambda^4)/(\lambda \sqrt{2})}$. Dies bedeutet, alle Ketten weisen während des gesamten Deformationsvorganges die gleiche Länge auf, und der Mittelpunkt M befindet sich immer in der Mitte der Probe, unabhängig von λ . Mit dem hier vorgestellten Modell ist es nicht sonderlich kompliziert, nichtaffine Deformationszustände zu simulieren. Wenn zwei Kettenbündel (Stabelemente) die gleiche Streckung λ_{chain} aufweisen, so kann der Kettenendenabstand der sich in den Stabelementen befindlichen Kettenbündel unterschiedlich lang sein:

$$\lambda_{\text{chain } 1} = \frac{r_1}{l_1 \sqrt{n_1} \gamma_1} = \frac{r_2}{l_2 \sqrt{n_2} \gamma_2} = \lambda_{\text{chain } 2} \Rightarrow r_1 = \frac{l_1 \sqrt{n_1} \gamma_1}{l_2 \sqrt{n_2} \gamma_2} r_2. \quad (5.6)$$

Die Konsequenz daraus ist, dass, wenn eine makromechanische Deformation so aufgebracht wird, dass aus geometrischen Gründen die zwei Kettengruppen einen identischen Kettenendenabstand $r_1 = r_2$ aufweisen, die Streckung dieser Kettenbündel nicht unbedingt gleich sein muss. Das heißt, werden in den einzelnen Kettenbündeln eines Finite-Elemente-Netzes unterschiedliche Werte für n oder γ verwendet, ist es möglich, nichtaffine Deformationszustände zu berechnen.

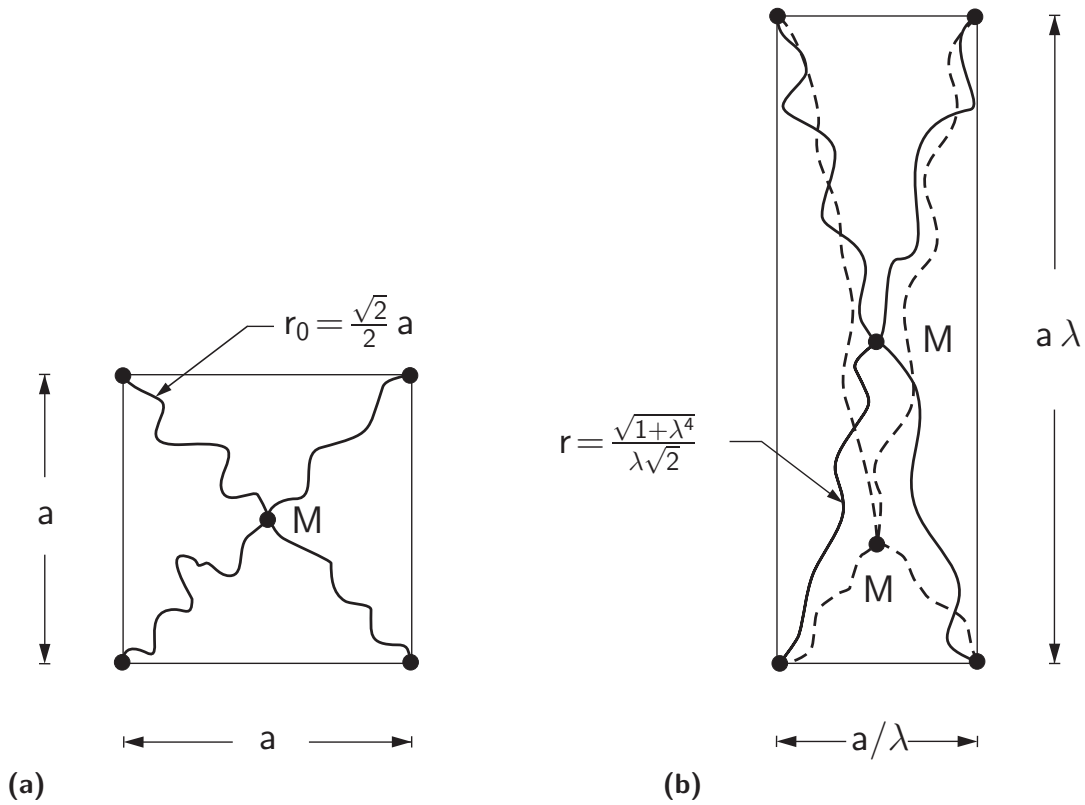


Abbildung 5.15. Reine Schubdeformation: (a) Undeformiertes Netz und (b) affine Deformation (durchgezogene Linien) bzw. nichtaffine Deformation (gestrichelte Linien)

Um dies zu verdeutlichen, wird das zuvor Beschriebene an einem möglichst kleinen Netzwerk, in diesem Fall bestehend aus 8 Stabelementen, untersucht, siehe Abbildung 5.16 (a). Dabei werden uniaxiale Zugversuche unter Berücksichtigung der in Tabelle 5.5 dargestellten Parameter durchgeführt.

$f_{\text{chain}} = N/N_{\text{truss}} [-]$	$9.968 \cdot 10^{15}$	$n [-]$	vgl. Text	$k [\text{Nmm/K}]$	$1.380662 \cdot 10^{-20}$
TA [-]	7	$\gamma [-]$	1	$\Theta [\text{K}]$	273
$K [\text{N/mm}^2]$	10^6	$N [\text{mm}^{-3}]$	$7.975 \cdot 10^{16}$		

Tabelle 5.5. Verwendete Parameter ($N_{\text{truss}} = 8 \text{ mm}^{-3}$)

Bei der ersten Simulation (Verteilung 1) wird für jede Kette die gleiche Anzahl von Segmenten $n = 8$ gewählt. Das Ergebnis ist, wie zu erwarten war, affin. Für die folgenden

Simulationen (Verteilung 2 und 3) werden die Ketten, wie in Abbildung 5.16 (a) dargestellt, angeordnet. Die gestrichelten Linien repräsentieren die Ketten, bei denen n zu 4 gewählt wird. Die durchgezogenen Linien weisen ein n von 12 auf. Damit ergibt sich eine durchschnittliche Kettensegmentanzahl vom $n_{\text{aver}} = 8$. Für die zweite Kettenverteilung stellt sich ein nichtaffiner Deformationszustand ein. Aus Gründen der Symmetrie ist das Ergebnis der dritten Verteilung affin. Der Spannungs-Streckungs-Verlauf ist identisch mit dem für konstante Kettensegmente ($n = \text{konst.} = 8$). Diese Materialantwort ist um ein vielfaches steifer als die der zweiten Verteilung.

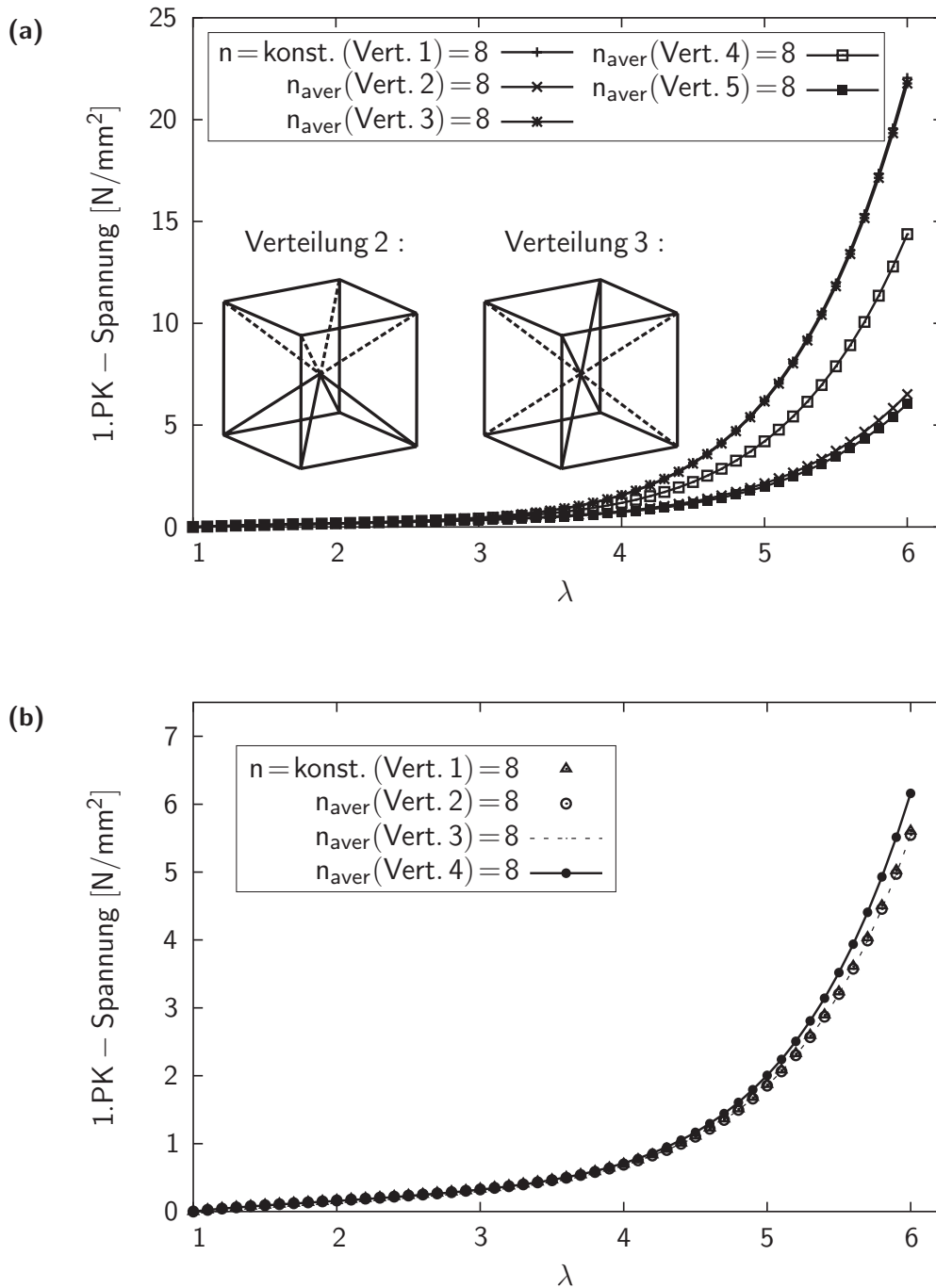


Abbildung 5.16. Einfluss von n bei uniaxialen Zugsimulationen: (a) Netz mit 8 Stabelementen und (b) Netz mit 8892 Stabelementen

Diese Beobachtung kann durch eine Betrachtung einfacher Federsysteme erklärt werden, siehe Abbildung 5.17.

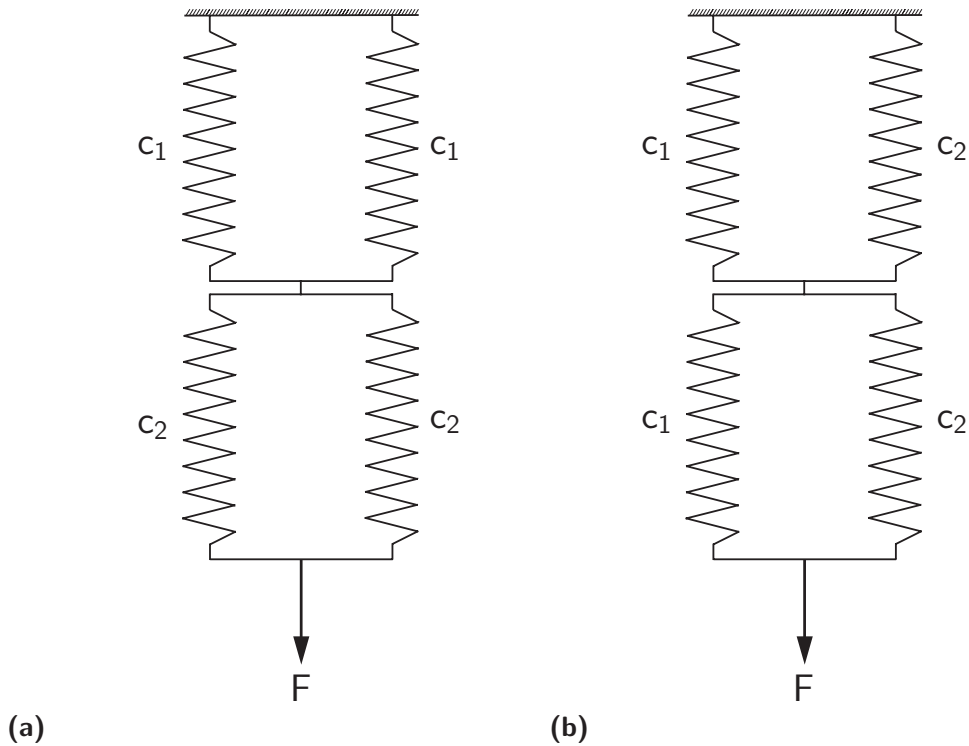


Abbildung 5.17. Unterschiedliche Steifigkeiten: (a) Verteilung 2 und (b) Verteilung 3

Die zweite Kettenverteilung kann durch zwei parallel geschaltete Federpaare, wie in Abbildung 5.17 (a) dargestellt, beschrieben werden. Für das erste Federpaar kann man die Steifigkeit zu $c_{\star 1} = 2c_1$, für das zweite Paar $c_{\star 2} = 2c_2$ angeben. Werden die Federpaare in Serie geschaltet, führt dies zu einer Gesamtsteifigkeit von $c_{\text{tot } 2} = 2c_1 c_2 / (c_1 + c_2)$. Für die Kettenverteilung 3 in Abbildung 5.17 (b) liegen zwei parallel geschaltete Kettenpaare vor $c_{\star} = c_1 + c_2$. Die zwei Kettenpaare mit der Steifigkeit $c_{\star}$ können als in Serie geschaltet betrachtet werden. Man erhält dann die Gesamtsteifigkeit $c_{\text{tot } 3} = (c_1 + c_2)/2$. Setzt man für beide Verteilungen die Werte $c_1 = 4$ und $c_2 = 12$ ein, so führt dies zu $c_{\text{tot } 2} = 6$ und $c_{\text{tot } 3} = 8$. Das heißt, die dritte Verteilung weist ein steiferes Materialverhalten auf. Eine vergleichbare Beobachtung ist bei den Kettenverteilungen 2 und 3 in Abbildung 5.16 (a) zu erkennen mit dem Unterschied, dass das hier verwendete Materialverhalten nichtlinear ist.

Bei den zwei folgenden Simulationen werden für alle acht Ketten jeweils unterschiedliche n gewählt. Für die Berechnung 4 wird die Kettensegmentanzahl aus einem Bereich $n_{\min} = 3$ bis $n_{\max} = 21$ (Verteilung 4), für Verteilung 5 aus einem Bereich $n_{\min} = 3$ bis $n_{\max} = 11$ gewählt. In beiden Verteilungen ergibt sich eine durchschnittliche Kettensegmentanzahl zu $n_{\text{aver}} = 8$. Im Gegensatz zu Verteilung 5 ist der Bereich der n -Werte in Verteilung 4 größer, was dazu führt, dass erstens die Verteilung der Kettensegmente gleichmäßiger ist und zweitens das Ergebnis dadurch affineren Charakter besitzt. Dabei ist jedoch zu bemerken, dass in beiden Verteilungen die Deformation nichtaffin ist.

Diese Simulationen dienen dem Verständnis mikromechanischer Mechanismen polymerer

Netzwerke, was nun auf komplexere Systeme übertragen werden soll. Dazu wird ein Netz mit 8892 Stabelementen verwendet und in Form von uniaxialen Zugsimulationen belastet (verwendete Parameter siehe Tabelle 5.6).

$f_{\text{chain}} = N/N_{\text{truss}} [-]$	$8.968 \cdot 10^{12}$	$n [-]$	vgl. Text	$k [\text{Nmm/K}]$	$1.380662 \cdot 10^{-20}$
TA $[-]$	7	$\gamma [-]$	1	$\Theta [\text{K}]$	273
$K [\text{N/mm}^2]$	10^6	$N [\text{mm}^{-3}]$	$7.975 \cdot 10^{16}$		

Tabelle 5.6. Verwendete Parameter ($N_{\text{truss}} = 8892 \text{ mm}^{-3}$)

Die Ergebnisse der Berechnungen sind in Abbildung 5.16 (b) dargestellt. Es werden vier unterschiedliche Verteilungsarten ausgewählt: (1) $n = \text{konst.} = 8$, (2) zwei Kettengruppen mit unterschiedlichen n , so dass der Durchschnittswert $n_{\text{aver}} = 8$ beträgt, (3) unterschiedliche Verteilungen im Bereich $5 \leq n \leq 20$ ($n_{\text{aver}} = 8$) sowie (4) unterschiedliche Verteilungen im Bereich $5 \leq n \leq 200$ ($n_{\text{aver}} = 8$). Die Ergebnisse der Verteilungen (1), (2) und (3) zeigen ein mehr oder weniger identisches Materialverhalten. Das Verformungsverhalten ist bei allen 3 Simulationen affin. Das Materialverhalten der vierten Verteilung dagegen weicht ein wenig von den anderen drei ab und weist ein steiferes Verhalten auf. Im Vergleich zu den Beobachtungen des einfachen Systems in Abbildung 5.16 (a) kann gesagt werden, dass das komplexere Netzwerk unempfindlicher auf eine inhomogene Verteilung der Segmentanzahl reagiert.

Diese Beobachtung kann durch die sehr unterschiedliche Anzahl von Stabelementen in Verbindung mit der Segmentanzahlverteilung erklärt werden. Verändert man bei dem feinen Netz die Segmentanzahl eines einzelnen Kettenbündels, so wird dies keine Auswirkungen auf das makromechanische Ergebnis haben. Modifiziert man dagegen die Segmentanzahl eines einzelnen Kettenbündels bei dem groben System, so ist dies sofort in dem Ergebnis zu erkennen. Das heißt mit anderen Worten, durch die hohe Stabelementanzahl/Kettenbündelanzahl wird die Modifikation eines einzelnen Bündels sozusagen homogenisiert. Wohingegen dies bei dem groben Netz nicht möglich ist, da eine Änderung nur eines Bündels gleich bedeutend mit einer Änderung von $1/8$ des Netzwerkes ist. Die Modifikation kann somit nicht durch eine Art Homogenisierung aufgefangen werden. So ist es auch zu erklären, dass in den ersten drei Verteilungen ((1),(2) und (3)) kein Unterschied in den Materialantworten zu erkennen ist. Nur die vierte Verteilung mit einem relativ großen Bereich ($5 \leq n \leq 200$) weicht von diesen Kurven ab und zeigt ein nichtaffines Verhalten.

Ähnliches kann man beobachten, wenn man die oben beschriebene Untersuchung mit dem Parameter γ anstatt mit n durchführt. Die Anzahl der Stabelemente hat hier in Kombination mit dem Parameterbereich großen Einfluss auf das Materialverhalten des Netzwerkes wie auch auf die Deformationsart.

Wie oben beschrieben, ist man mit dem hier vorgestellten Modell in der Lage, individuelle Netzwerke durch geeignete Wahl verschiedener Materialparameter der einzelnen Kette in Form von n und γ zu simulieren.

5.2.4 Einfluss der Kettenbündelanordnung innerhalb des Netzwerkes

Werden identische Kettenbündel in einem Würfel, wie in Abbildung 5.16 (a) dargestellt, punktsymmetrisch angeordnet, so ist dies gleichbedeutend mit einer homogenen Kettenverteilung. Da die in dieser Arbeit vorgestellten Netze aus willkürlich, mit einem Zufallsgenerator verteilten Ketten bestehen, ist es interessant, den Einfluss der Kettenverteilung bzw. der Homogenität des Netzes zu untersuchen. Aus diesem Grunde werden vier uniaxiale Zugsimulationen mit unterschiedlichen Kettenanordnungen (vgl. Abbildung 5.18 (a)-(d)) durchgeführt. Dabei steigt der Grad der Inhomogenität von (a) nach (d).

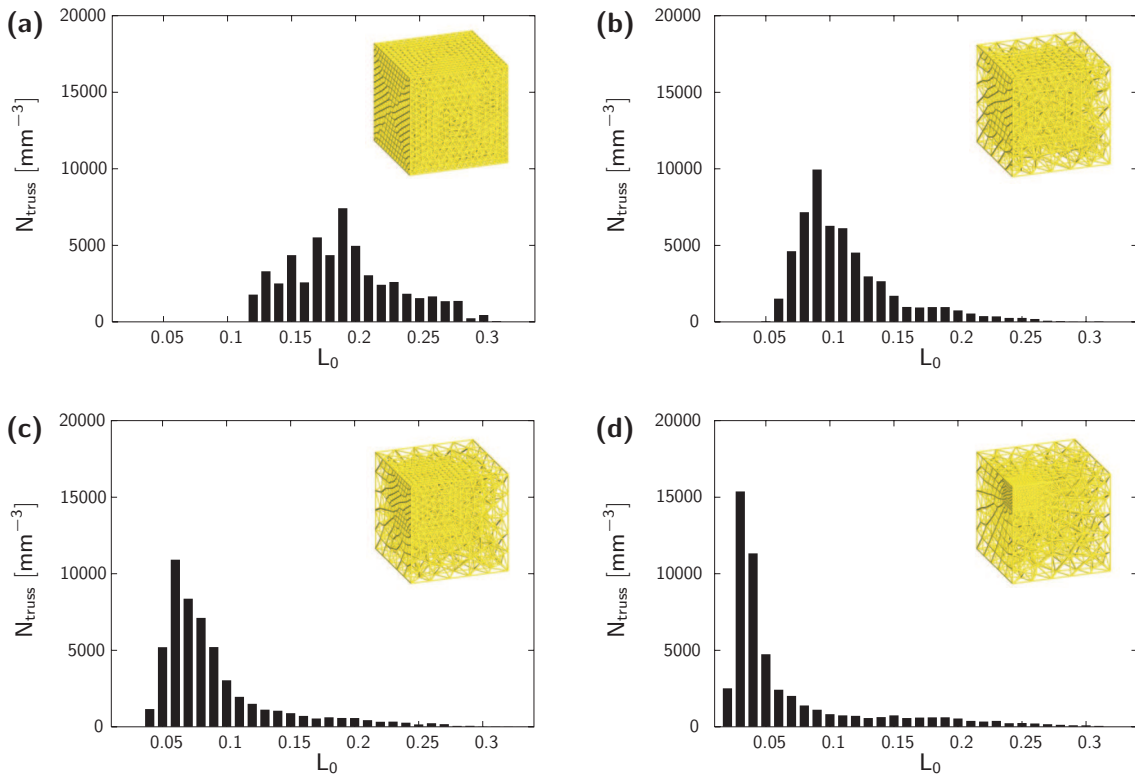


Abbildung 5.18. Verteilung der Stablänge L_0 für vier verschiedene Netze mit unterschiedlichen Inhomogenitäten (Nebenbilder: unverformte Netze): (a) Verteilung 1, (b) Verteilung 2, (c) Verteilung 3 und (d) Verteilung 4

Zur Durchführung dieser Simulationen werden die Parameter nach Tabelle 5.7 gewählt.

$f_{\text{chain}} = N/N_{\text{truss}} [-]$	$3.230 \cdot 10^{17}$	$n [-]$	9.5	$k [\text{Nmm/K}]$	$1.380662 \cdot 10^{-20}$
TA [-]	5	$\gamma [-]$	1	$\Theta [\text{K}]$	273
$K [\text{N/mm}^2]$	10^6	$N [\text{mm}^{-3}]$	$3.793 \cdot 10^{22}$		

Tabelle 5.7. Verwendete Parameter ($N_{\text{truss}} = 117420 \text{ mm}^{-3}$)

Die Ergebnisse sind in Abbildung 5.19 dargestellt. Interessanterweise nimmt die Steifigkeit des Netzwerkes ab, wenn der Grad der Inhomogenität zunimmt. Auf Grund der Tatsache, dass die Randbedingungen so gewählt wurden, dass ein homogener Spannungszustand

realisierbar ist, kann der zuvor beschriebene Effekt *nicht* numerischer Natur sein. Um

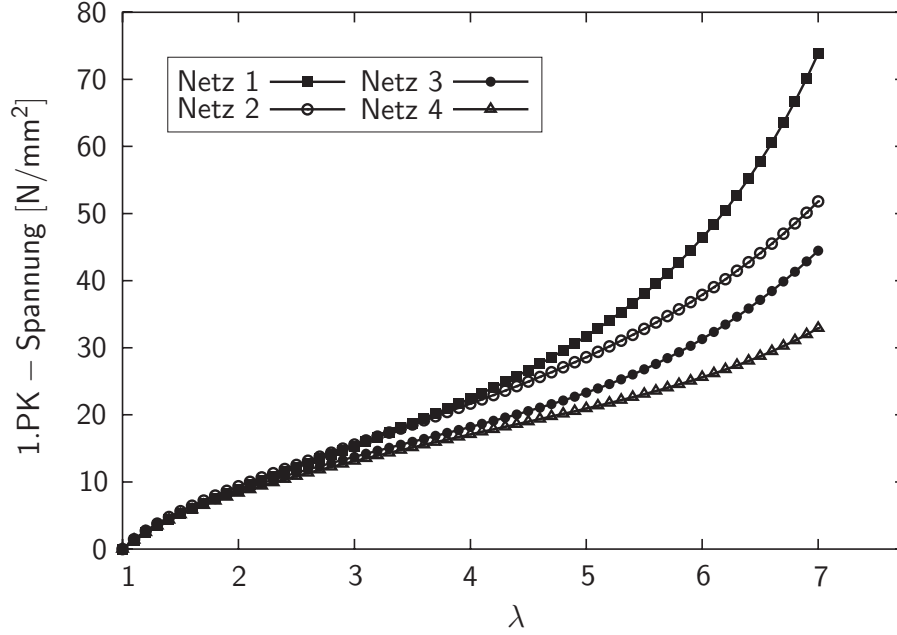


Abbildung 5.19. Uniaxiale Zugsimulationen: Vier Netze mit unterschiedlichen Inhomogenitäten

diesen Effekt zu erklären, sei gedanklich ein Würfel (Seitenlänge 1 mm) definiert. Dieser Würfel soll in zwei gleiche große Volumina V_1 und V_2 aufgeteilt werden (jeweils 0.5 mm^3). In dem Gesamtvolumen sollen sich 200 Kettenbündel in Kombination mit 100 Stabelementen ($N = 200 \text{ mm}^3$, $N_{\text{truss}} = 100 \text{ mm}^3$) befinden. Als nächstes wird der Parameter a ($0 < a < 1$) eingeführt. Dieser Parameter beschreibt, in welcher Weise die Stabelemente in den beiden Volumina V_1 und V_2 verteilt sind

$$N_{\text{truss } 1} = a N_{\text{truss}}, \quad N_{\text{truss } 2} = (1 - a) N_{\text{truss}}. \quad (5.7)$$

Folglich lassen sich die Größen $f_{\text{chain } 1}$ und $f_{\text{chain } 2}$ zu

$$\begin{aligned} f_{\text{chain } 1} &= \frac{N}{N_{\text{truss } 1}} = \frac{1}{a} \frac{N}{N_{\text{truss}}} = \frac{1}{a} f_{\text{chain}} \\ f_{\text{chain } 2} &= \frac{N}{N_{\text{truss } 2}} = \frac{1}{1-a} \frac{N}{N_{\text{truss}}} = \frac{1}{1-a} f_{\text{chain}} \end{aligned} \quad (5.8)$$

berechnen. Um der inhomogenen Verteilung der Kettenbündel Rechnung zu tragen, ist es notwendig, bereichsweise mit unterschiedlichen f_{chain} zu arbeiten. In den folgenden Simulationen wird f_{chain} als konstant angenommen. Bezogen auf das hier dargelegte, kleine Gedankenspiel bedeutet dies, dass man für das Teilvolumen V_1 eine Kettenanzahl von

$$N_1 = f_{\text{chain}} N_{\text{truss } 1} = (N/N_{\text{truss}}) a N_{\text{truss}} = a N \quad (5.9)$$

errechnen kann. Für Volumen V_2 ergibt sich der Wert

$$N_2 = f_{\text{chain}} N_{\text{truss } 2} = (1 - a) N. \quad (5.10)$$

Die Anzahl der Ketten N_1 und N_2 kann als Indikator für die Steifigkeit der Stabstrukturen gesehen werden. Werden diese als in Reihe geschaltete Federn, wie schon in Kapitel 5.2.3

dargestellt, interpretiert, so bedeutet dies, dass die Steifigkeit proportional zu $a(1-a)N$ ist. Die Funktion $a(1-a)$ hat ein Maximum bei $a = 0.5$. Aus diesem Grunde liefert die homogene Verteilung ($a = 0.5$) eine höhere Netzwerksteifigkeit. Je mehr sich a den Werten 0 oder 1 nähert, desto weicher ist das Materialverhalten auf der Makroebene. Diese Erkenntnis unterstützt die in Abbildung 5.19 errechneten Ergebnisse.

5.2.5 Konvergenzstudien: Einfluss von f_{chain} auf das makromechanische Materialverhalten

Wie schon zuvor im Text erwähnt wurde, ist der Parameter $f_{\text{chain}} = N/N_{\text{truss}}$ ein entscheidender Indikator für die Rechenzeit. Das heißt, wenn f_{chain} ansteigt, so ist das gleichbedeutend mit einem Absinken der Elementanzahl, und dies führt wiederum zu geringeren Berechnungszeiten. Wenngleich der vorgestellte Finite-Elemente-Ansatz den wichtigen Vorteil aufweist, dass neben f_{chain} nur physikalische Parameter Verwendung finden, würde es sehr von Vorteil sein, wenn die Elementanzahl die Anzahl von Elementen einer konventionellen Finite-Elemente-Berechnung nicht oder kaum übersteigen würde. Aus diesem Grund wird in diesem Kapitel das makromechanische Materialverhalten in Abhängigkeit von f_{chain} untersucht.

Diese Art der Untersuchung ist nur dann sinnvoll, wenn der Deformationszustand *inhomogen* ist, da sonst die einzelnen Einheitszellen immer den näherungsweise gleichen Spannungszustand aufweisen. Das heißt, in diesen Fällen ist das Ergebnis nahezu unabhängig von f_{chain} , siehe Abbildung 5.20 und Abbildung 5.21.

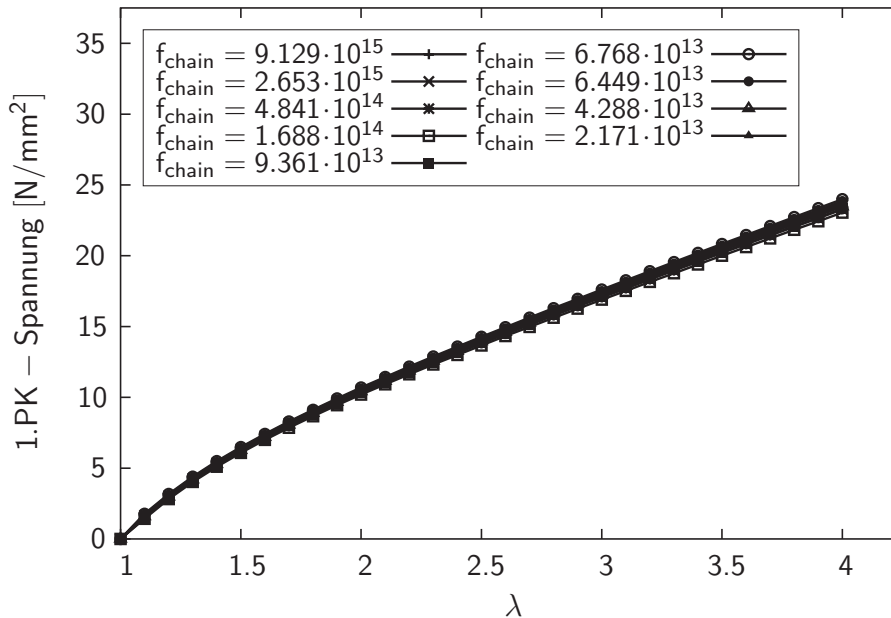


Abbildung 5.20. Konvergenzstudie uniaxialer Zugsimulationen: Neo-Hooke-ähnliches Materialverhalten

In Abbildung 5.20 ist das Neo-Hooke-ähnliche Materialverhalten in Abhängigkeit von f_{chain} für uniaxiale Zugsimulationen dargestellt. In Abbildung 5.21 dagegen wurde der typische S-förmige Kurvenverlauf aufgezeigt. Wie man erkennen kann, zeigen die beiden Materialverhalten unter Verwendung unterschiedlicher f_{chain} kaum Unterschiede. Entsprechendes Verhalten (in dieser Arbeit nicht dargestellt) zeigen auch andere homo-

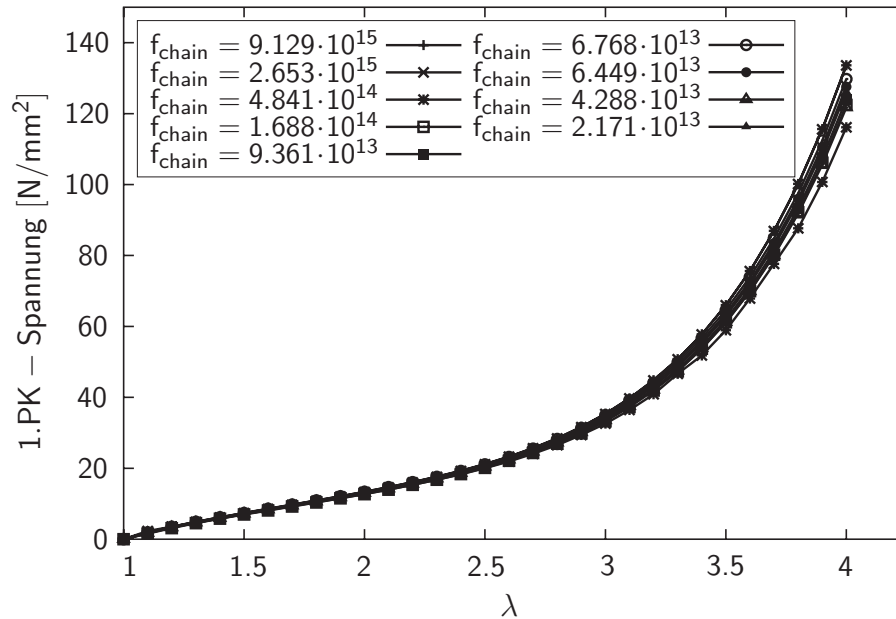


Abbildung 5.21. Konvergenzstudie uniaxialer Zugsimulationen: S-förmiges Materialverhalten

gene Deformationszustände wie zum Beispiel reiner Schub, biaxialer Zug oder uniaxialer Druck.

In den folgenden zwei Unterkapiteln wird nun unter Verwendung inhomogener Deformationszustände, siehe auch Bemerkung E.1 Seite 204, untersucht, in wie weit das Ergebnis solcher Simulationen abhängig von der Elementanzahl ist.

5.2.5.1 Block unter Druck

Als erstes inhomogenes System wird das Beispiel Block unter Druck⁴ simuliert (Parameter: vgl. Tabelle 5.8). In Abbildung 5.22 sind die deformierten Netze mit den entsprechenden

$f_{\text{chain}} = N/N_{\text{truss}} [-]$	vgl. Text	$n [-]$	10	$k [\text{Nmm/K}]$	$1.380662 \cdot 10^{-20}$
TA [-]	1	$\gamma [-]$	1	$\Theta [\text{K}]$	273
$K [\text{N/mm}^2]$	10^6	$N [\text{mm}^{-3}]$	$2.266 \cdot 10^{19}$		

Tabelle 5.8. Verwendete Parameter

Stabkräften für drei Lastfaktoren dargestellt. Schon bei 1/3 der Belastung (vgl. Abbildung 5.22 (a)) zeigt sich, dass die Stäbe, die näherungsweise senkrecht zur Lastrichtung ausgerichtet sind und sich unterhalb der Last befinden, erhöhte Kräfte aufweisen. Dieser Effekt verstärkt sich bei steigender Belastung, siehe Abbildung 5.22 (b) und (c). Auch bei der Verteilung der Stab-/Kettenbündelstreckungen (vgl. Abbildung 5.23) kann man die oben beschriebene Beobachtung erkennen. Bei den Verteilungen der Stabkräfte als auch der Streckungen fällt weiterhin auf, dass die Kräfte- bzw. Streckungsverteilung innerhalb der Struktur nicht besonders gleichmäßig ist. So sind die maximalen Kräfte bzw. Streckungen in den Stäben unterhalb der Flächenlast zu finden, während in der restlichen Struktur eher moderate Werte erreicht werden.

⁴Zur Definition des Deformationszustandes siehe Anhang E.

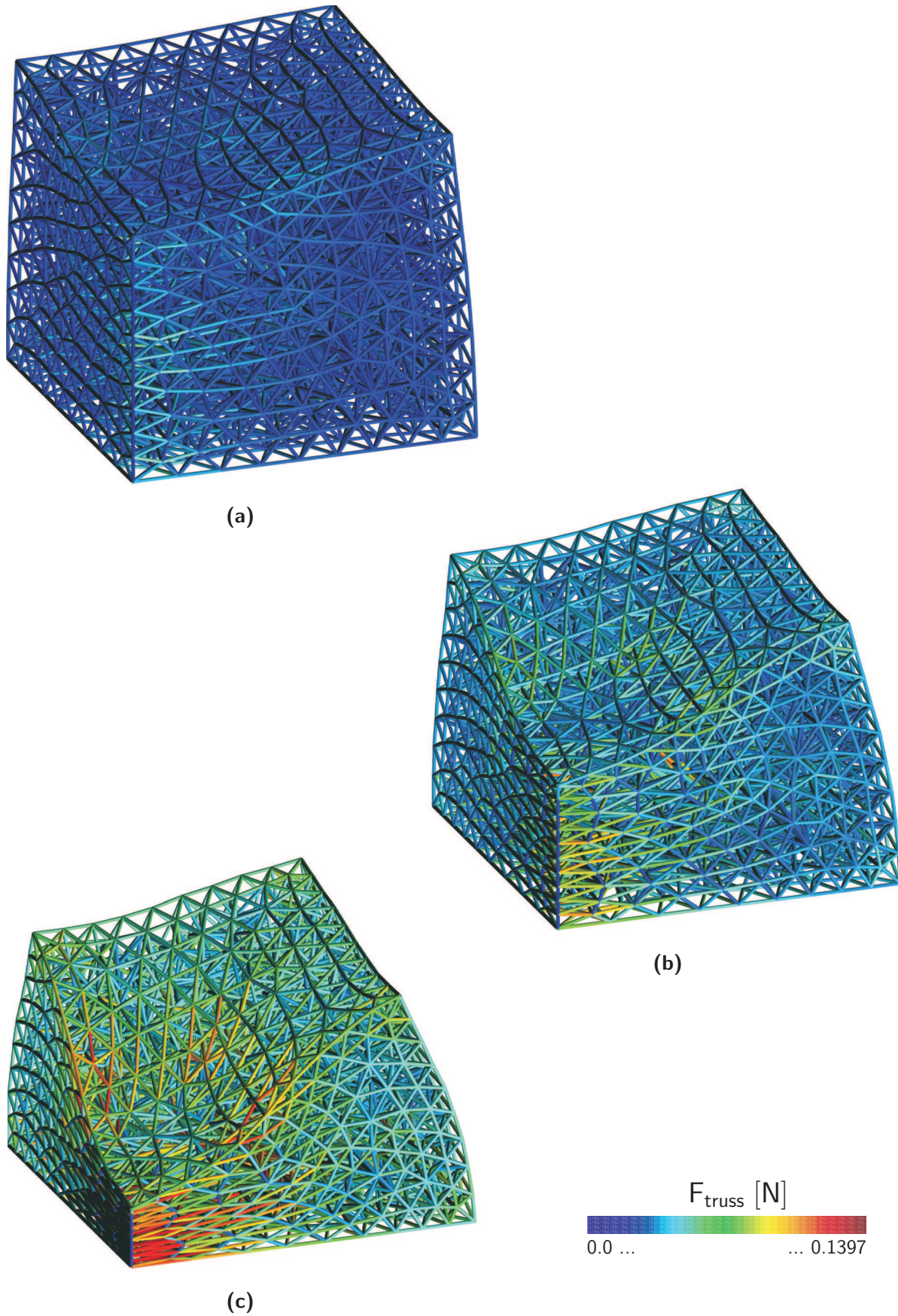


Abbildung 5.22. Konvergenzstudie Block unter Druck, verformte Finite-Elemente-Netze ($N_{\text{truss}} = 43992 \text{ mm}^{-3}$): Verteilung der Stab-/Kettenbündelkräfte (a) $\nu = 0.33$, (b) $\nu = 0.66$ und (c) $\nu = 1$

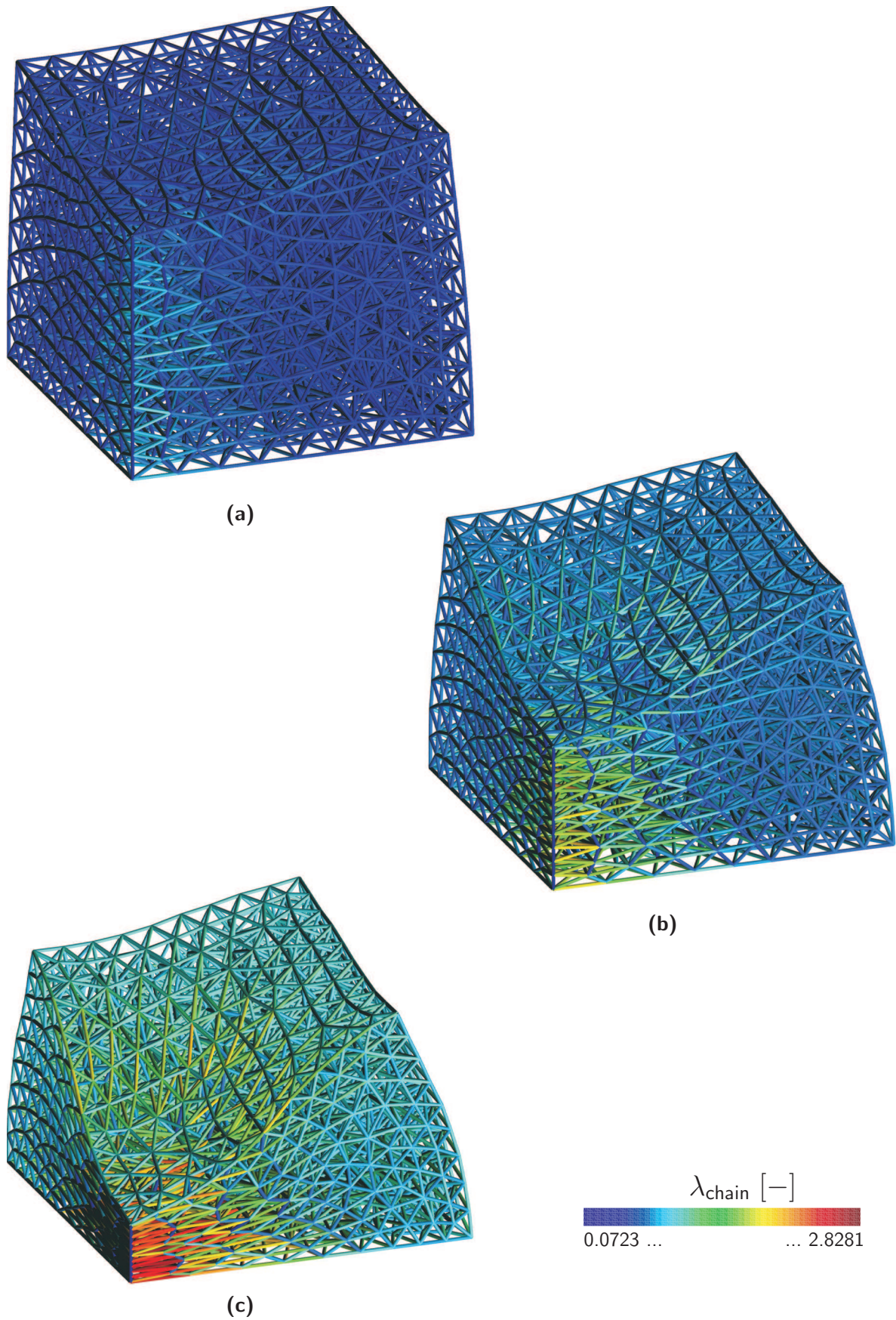


Abbildung 5.23. Konvergenzstudie Block unter Druck, verformte Finite-Elemente-Netze ($N_{\text{truss}} = 43992 \text{ mm}^{-3}$): Verteilung der Stab-/Kettenbündelstreckungen (a) $\nu = 0.33$, (b) $\nu = 0.66$ und (c) $\nu = 1$

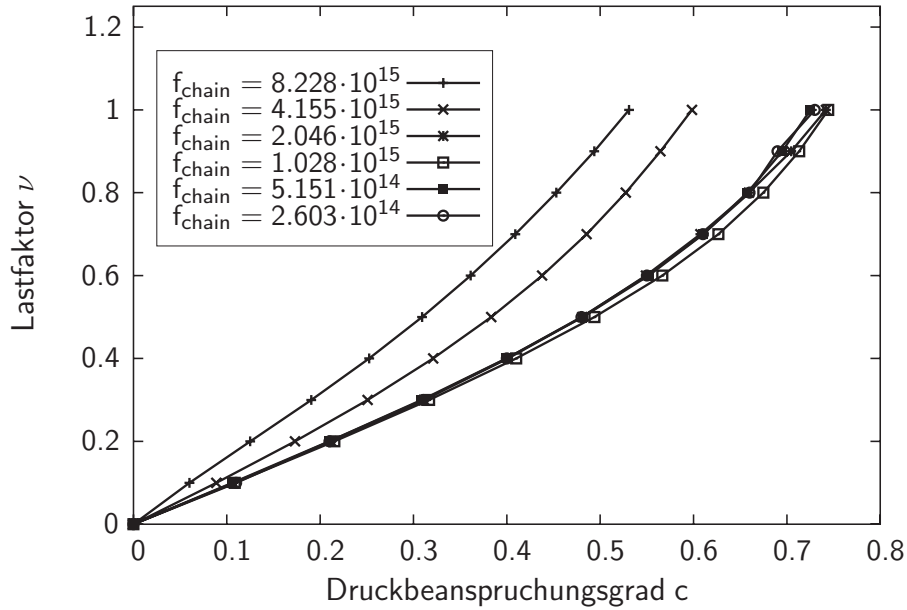


Abbildung 5.24. Konvergenzstudie Block unter Druck: Simulationen mit unterschiedlichen Netzdichten

Abbildung 5.24 zeigt das Materialverhalten der verschiedenen Netze mit unterschiedlichen Stabelementanzahlen ($2754 \text{ mm}^{-3} \leq N_{\text{truss}} \leq 87060 \text{ mm}^{-3}$). Analog zu N_{truss} ändert sich natürlich f_{chain} , siehe auch Gleichung (4.4). Der Grad der Druckbeanspruchung $c = w/H$ ist abhängig von w , der maximalen Verschiebung am Punkt A (vgl. Anhang E, Abbildung E.8). H beschreibt die Höhe des Blocks. Die Variable $\nu = p/p_0$ definiert den Lastfaktor mit der Referenzlast $p_0 = 450 \text{ N/mm}^2$.

Die Simulationen weisen gutes Konvergenzverhalten mit ansteigender Elementanzahl auf. So zeigen sich bei den ersten zwei Simulationen mit relativ groben Netzen große Unterschiede, siehe Abbildung 5.24. Mit zunehmender Netzverfeinerung stellt sich dann ein mehr oder minder identisches Materialverhalten ein, so dass davon auszugehen ist, dass diese Ergebnisse unabhängig von der Elementanzahl sind.

5.2.5.2 Einfacher Schub

Um die in Kapitel 5.2.5.1 beschriebenen Ergebnisse zu bestätigen, wird nun, analog dem obigen Vorgehen, ein zweiter Deformationszustand, einfacher Schub⁵, untersucht. Wieder werden unterschiedliche Netze von $N_{\text{truss}} = 600 \text{ mm}^{-3}$ bis $N_{\text{truss}} = 37116 \text{ mm}^{-3}$ verwendet. Den Simulationen, siehe Abbildung 5.25 und Abbildung 5.26, liegen die Parameter aus Tabelle 5.9 zu Grunde.

$f_{\text{chain}} = N/N_{\text{truss}} [-]$	vgl. Text	$n [-]$	10	$k [\text{Nmm/K}]$	$1.380662 \cdot 10^{-20}$
TA $[-]$	1	$\gamma [-]$	1	$\Theta [\text{K}]$	273
$K [\text{N/mm}^2]$	10^6	$N [\text{mm}^{-3}]$	$2.011 \cdot 10^{19}$		

Tabelle 5.9. Verwendete Parameter

⁵Zur Definition des Deformationszustandes siehe Anhang E, sowie Bemerkung E.1, Seite 204.

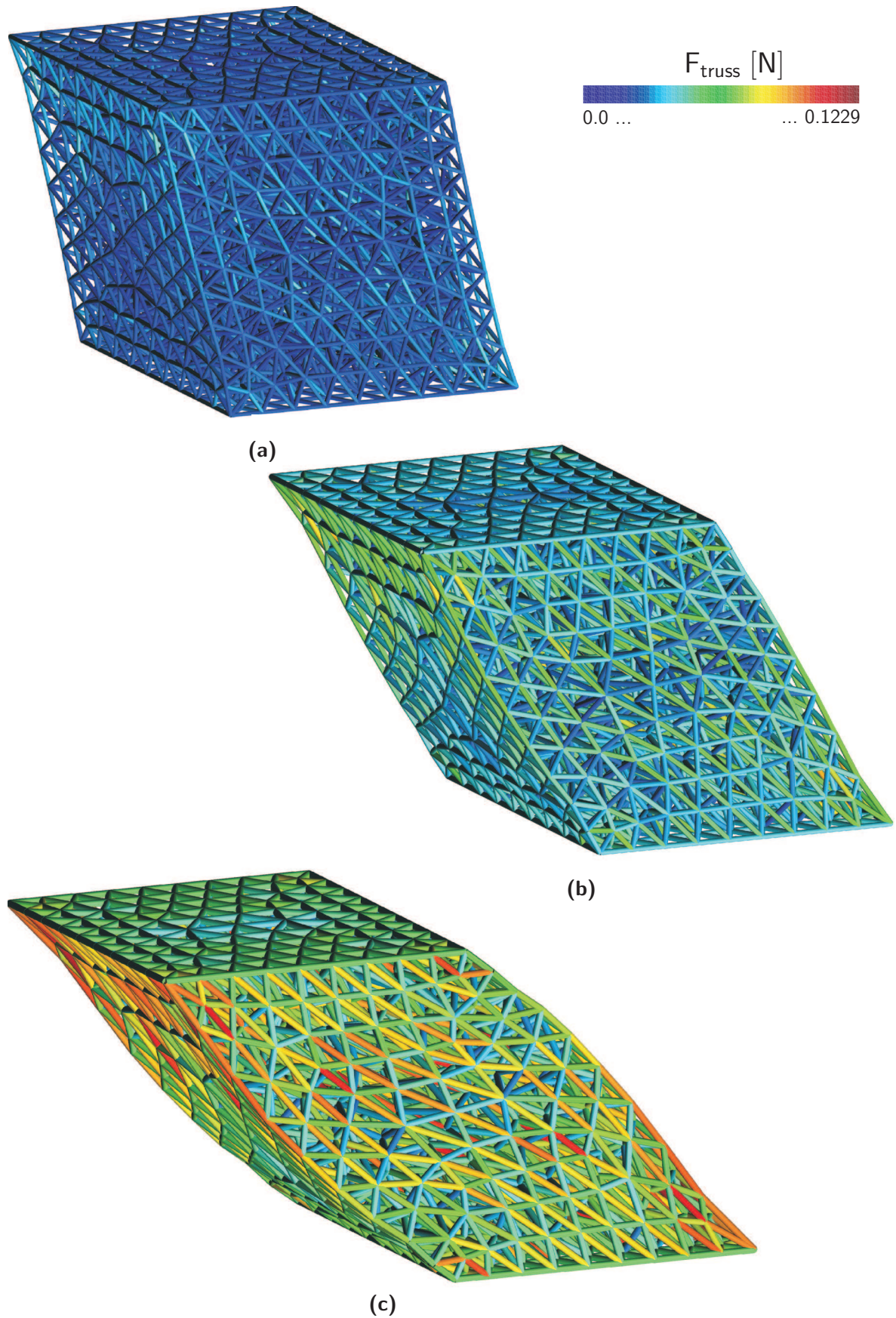


Abbildung 5.25. Konvergenzstudie einfacher Schub, verformte Finite-Elemente-Netze ($N_{\text{truss}} = 37116 \text{ mm}^{-3}$): Verteilung der Stab-/Kettenbündelkräfte (a) $\gamma = 15^\circ$, (b) $\gamma = 30^\circ$ und (c) $\gamma = 45^\circ$

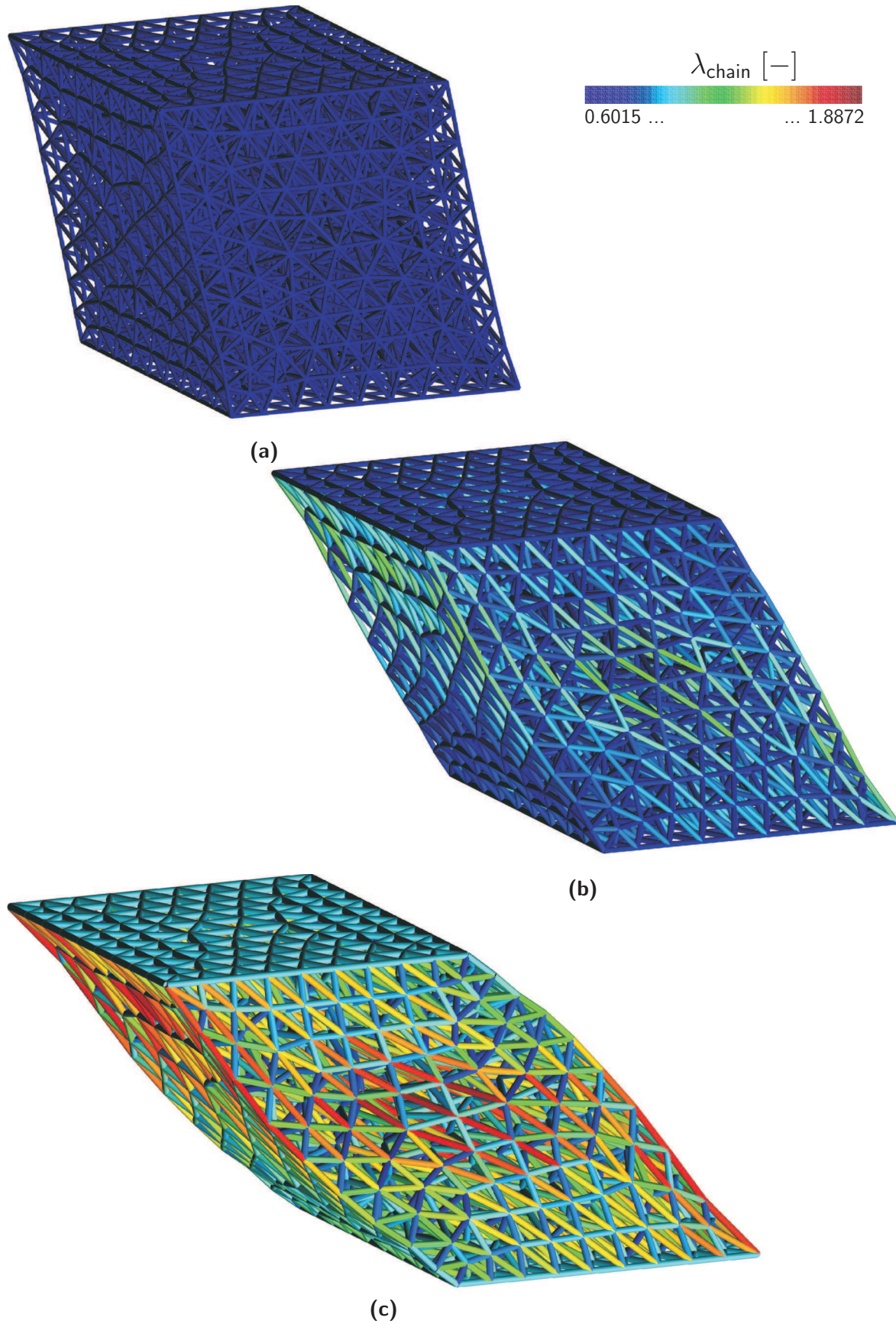


Abbildung 5.26. Konvergenzstudie einfacher Schub, verformte Finite-Elemente-Netze ($N_{\text{truss}} = 37116 \text{ mm}^{-3}$): Verteilung der Stab-/Kettenbündelstreckungen (a) $\gamma = 15^\circ$, (b) $\gamma = 30^\circ$ und (c) $\gamma = 45^\circ$

In Abbildung 5.25 sind die verformten Netze mit den Stabkräften dargestellt. Es fällt auf, dass die Verteilung unter allen drei Scherwinkeln γ viel gleichmäßiger im Vergleich zu dem System Block unter Druck (vgl. Abbildung 5.22) ist. Dies ist auch in Abbildung 5.26 zu erkennen, in der die Verteilung der Stab-/Kettenbündelstreckungen dargestellt ist. Dennoch lassen sich erhöhte Steckungswerte auf der Flächendiagonale (von oben links nach unten rechts im Kubus) erkennen, da hier die Struktur die höchste Streckung erfährt (vgl. Abbildung 5.26 (b) und (c)).

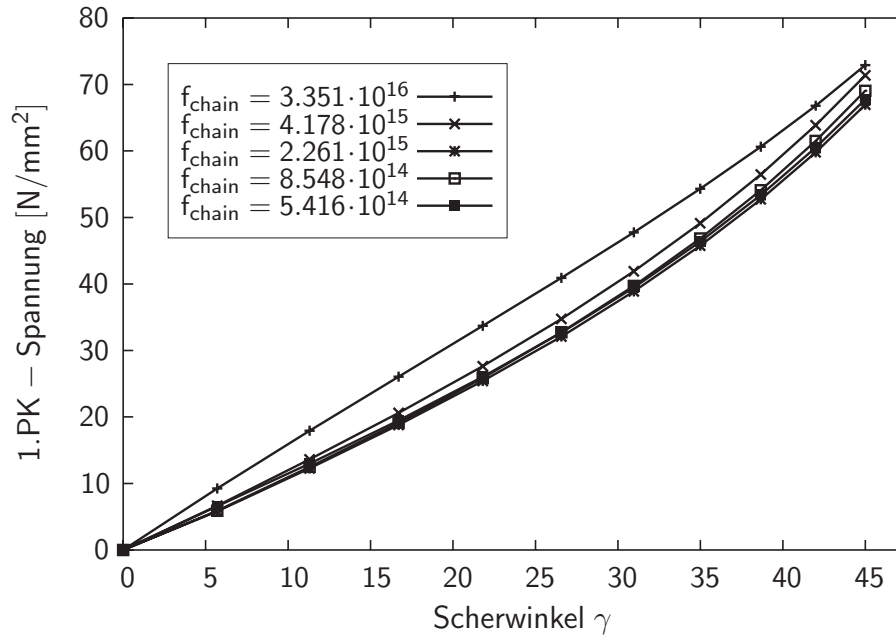


Abbildung 5.27. Konvergenzstudie einfacher Schub: Simulationen mit unterschiedlichen Netzdichten

Wie in Abbildung 5.27 dargestellt, stellt sich im Vergleich zu dem Beispiel Block unter Druck ein besseres bzw. schnelleres Konvergenzverhalten ein. Diese Tatsache kann dadurch erklärt werden, dass die Schubverformung als volumenkonservativ definiert ist. Daher haben Locking-Effekte, die in diesen Fällen durch das nahezu inkompressible Materialverhalten begründet sind, einen geringeren Einfluss als beispielsweise im Falle des Beispiels Block unter Druck.

Zusammenfassend kann gesagt werden, dass man mit der hier vorgestellten Methode in der Lage ist, inhomogene Deformationszustände zu simulieren. Dabei ist der Rechenaufwand nahezu identisch mit dem eines konventionellen Finite-Elemente-Programms.

An dieser Stelle sei ausdrücklich darauf hingewiesen, dass der hier vorgestellte Ansatz nicht nur als herkömmliches Materialmodell anzusehen ist, sondern vielmehr als eine *Methode* zur Simulation der mechanischen Wechselwirkungen zwischen der Mikro- und Makroebene zu verstehen ist. Dabei bildet eben jener Mikro-Makroübergang (vgl. Kapitel 4.1.3) den Kern dieser Arbeit. Dennoch ist es mit dieser Methode möglich das Deformationsverhalten komplexerer Strukturen, wie sie auch in der Industrie Verwendung finden, zu simulieren, siehe Kapitel 5.4.

5.3 Validierungen der hier vorgestellten Methode

In diesem Abschnitt soll das in dieser Arbeit zuvor vorgestellte Modell⁶ validiert werden. Dazu wird es zum einen mit experimentellen Daten verglichen. Zum anderen ist es auch wichtig, das Modell mit anderen Materialmodellen zu vergleichen. Darum wird es zunächst mit statistischbasierten und im Weiteren mit kontinuumsbasierten Modellen verglichen.

In einem letzten Schritt werden erneut experimentelle Daten dreier unterschiedlicher Gummimischungen herangezogen, um das Materialmodell zu validieren.

5.3.1 Vergleich des Modells mit statistischbasierten Materialmodellen sowie Experimenten

Für den ersten Vergleich mit Experimenten werden die experimentellen Daten von TRELOAR 1944 eines vulkanisierten Materials verwendet. In dieser Arbeit werden die drei klassischen Experimente durchgeführt: uniaxialer Zug, reiner Schub und biaxialer Zug. Abbildung 5.28 zeigt die Ergebnisse dieser Experimente. Basierend auf den in Anhang B.1

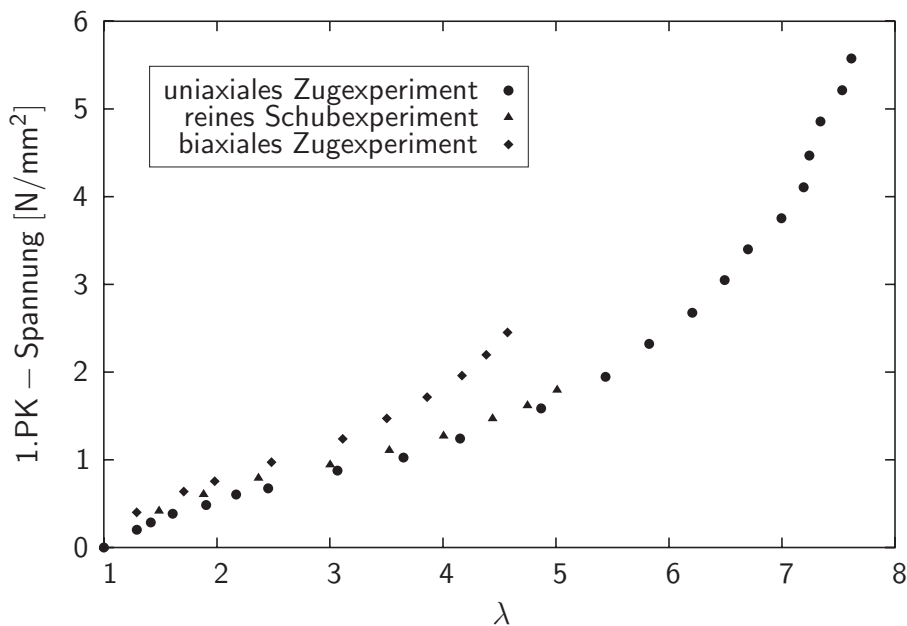


Abbildung 5.28. Experiment für drei unterschiedliche Deformationszustände

beschriebenen statistischbasierten Materialmodellen, wurden verschiedene Modelle an diese Experimente angepasst. In Tabelle 5.10 sind die entsprechenden Materialmodelle nur kurz dargestellt. Für eine detailliertere Darstellung siehe Anhang B. Die ersten vier Modelle, das Wang-Guth-Modell⁷ (WANG & GUTH 1952), das Flory-Rehner-Modell⁸ (FLORY & REHNER 1943), das Arruda-Boyce-Modell⁹ (ARRUDA & BOYCE 1993) und das Teilnetzwerkmodell¹⁰ (WU & VAN DER GIESSEN 1993), bestehend aus einer Kombination

⁶Im folgenden Text mit BR-Modell abgekürzt

⁷Im folgenden Text mit WG-Modell abgekürzt

⁸Im folgenden Text mit FR-Modell abgekürzt

⁹Im folgenden Text mit AB-Modell abgekürzt

¹⁰Im folgenden Text mit TN-Modell abgekürzt

Materialmodell	Verzerrungsenergiefunktion	Parameter
Wang-Guth-Modell (WANG & GUTH 1952)	$W = \frac{Nk\Theta}{3} \sqrt{n} \left[\lambda_1 \beta_1 + \sqrt{n} \left(\frac{\beta_1}{\sinh \beta_1} \right) + \lambda_2 \beta_2 + \sqrt{n} \left(\frac{\beta_2}{\sinh \beta_2} \right) + \lambda_3 \beta_3 + \sqrt{n} \left(\frac{\beta_3}{\sinh \beta_3} \right) \right] + \frac{A}{4} (J^2 - 1 - 2 \ln J)$ mit $\beta_i = \mathcal{L}^{-1} \left(\frac{\lambda_i}{\sqrt{n}} \right)$, für $i = 1, 2, 3$	$Nk\Theta = 0.03336 \text{ N/mm}^2$ $n = 88.2$
Flory-Rehner-Modell (FLORY & REHNER 1943)	siehe Bemerkung im Text	$Nk\Theta = 1.378 \text{ N/mm}^2$ $n = 36.1$
Arruda-Boyce-Modell (ARRUDA & BOYCE 1993)	$W = Nk\Theta \sqrt{n} \left[\beta_{\text{chain}} \lambda_{\text{chain}} + \sqrt{n} \ln \left(\frac{\beta_{\text{chain}}}{\sinh \beta_{\text{chain}}} \right) \right] + \frac{A}{4} (J^2 - 1 - 2 \ln J)$ mit $\beta_{\text{chain}} = \mathcal{L}^{-1} \left(\frac{\lambda_{\text{chain}}}{\sqrt{n}} \right)$	$Nk\Theta = 0.3 \text{ N/mm}^2$ $n = 26.4$
Teilnetzwerkmodell (WU & VAN DER GIESSEN 1993)	$W = (1 - \rho) W_{3\text{-Ketten}} + \rho W_{8\text{-Ketten}} + \frac{A}{4} (J^2 - 1 - 2 \ln J)$	$Nk\Theta = 0.3001 \text{ N/mm}^2$ $n = 36.1$ $(\rho = 0.62)$
Flory-Erman-Modell (FLORY & ERMAN 1982)	$W = W_{\text{ph}} + W_c + \frac{A}{4} (J^2 - 1 - 2 \ln J)$	$Nk\Theta = 0.70 \text{ N/mm}^2$ $\kappa = 103.4$ $\phi = 4.0$

Tabelle 5.10. Statistischbasierte Materialmodelle zur Simulation polymerer Materialien

des Wang-Guth- und des Arruda-Boyce-Modells, weisen jeweils zwei Materialparameter auf. Dabei beschreibt der erste Parameter $Nk\Theta$ den so genannten Schubmodul und n die Segmentanzahl je Netzwerkkette. Das einzige Modell mit drei Materialparametern ist das Flory-Erman-Modell¹¹. Die einzelnen Modelle werden, wie im Anhang C dargestellt, an die Experimente angepasst. Die daraus errechneten Parameter sind ebenfalls in Tabelle 5.10 aufgeführt.

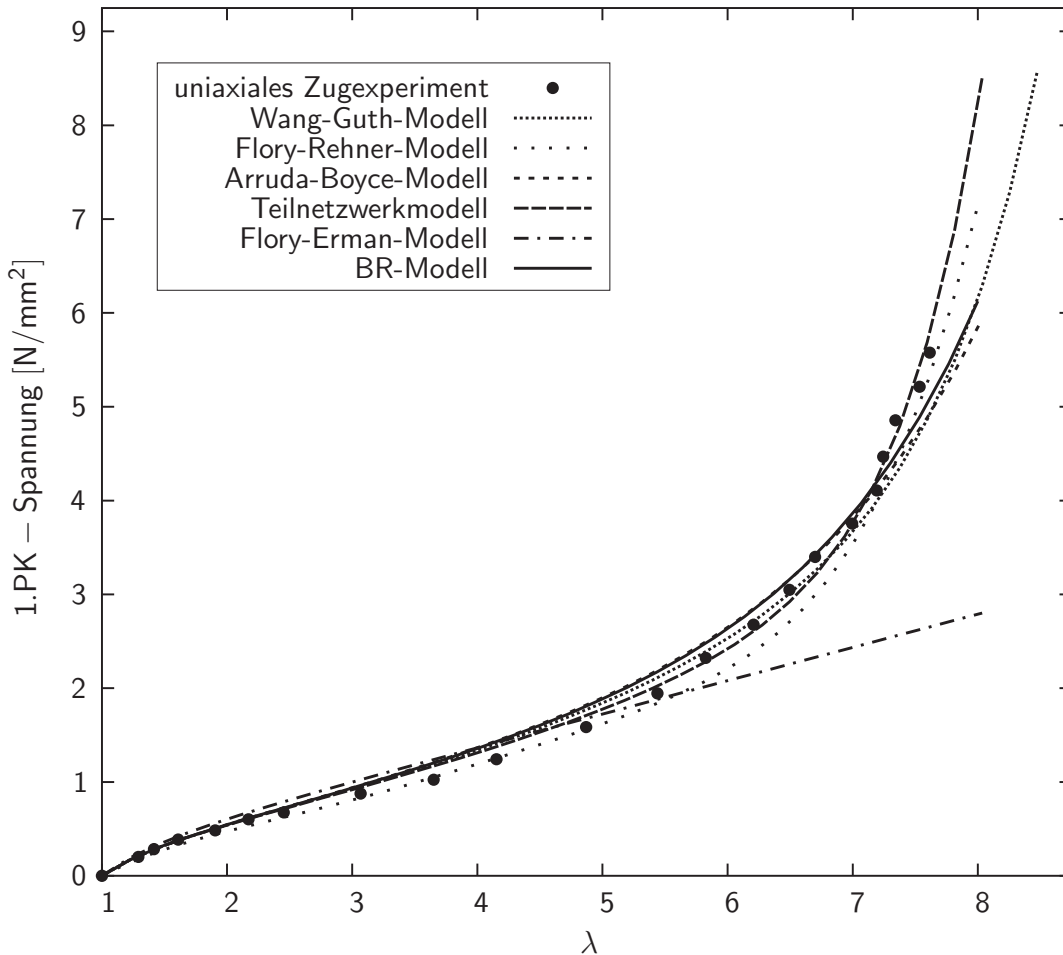


Abbildung 5.29. Uniaxialer Zug: Vergleich zwischen Experiment und Simulation

Um nahezu inkompressibles Materialverhalten simulieren zu können, wird hier die so genannte Penalty-Methode verwendet. Auf Grund der Tatsache, dass die Materialmodelle hier nicht in der Form eines deviatorisch-volumetrischen Splits dargestellt sind, ist hier der Penalty-Parameter nicht K sondern die Lamé-Konstante Λ . In diesen Berechnungen wird Λ zu 1000 N/mm^2 gewählt. Die Parameter des BR-Modells sind Tabelle 5.11 zu entnehmen.

$f_{\text{chain}} = N/N_{\text{truss}} [-]$	$8.968 \cdot 10^{12}$	$n [-]$	5.1	$k [\text{Nmm/K}]$	$1.380662 \cdot 10^{-20}$
TA [-]	7	$\gamma [-]$	1	$\Theta [\text{K}]$	273
$K [\text{N/mm}^2]$	10^6	$N [\text{mm}^{-3}]$	$7.975 \cdot 10^{16}$		

Tabelle 5.11. Verwendete Parameter ($N_{\text{truss}} = 8892 \text{ mm}^{-3}$)

¹¹Im folgenden Text mit FE-Modell abgekürzt

In Abbildung 5.29 sind die Ergebnisse der uniaxialen Zugsimulationen dargestellt. Man kann zunächst erkennen, dass das FE-Modell nicht in der Lage ist (wenngleich es 3 Parameter aufweist), die typische S-förmige Kurve wiederzugeben. Alle anderen Modelle weisen recht gute Übereinstimmung mit den experimentellen Daten auf. Das BR- und das AB-Modell zeigen außerdem eine recht gute Übereinstimmung untereinander.

Vergleicht man das Experiment für reinen Schub mit den entsprechenden Simulationen (vgl. Abbildung 5.30), zeigt sich wiederum, dass das FE-Modell das Materialverhalten nur in Form einer einfachen Krümmung wiedergeben kann. Das FR-Modell zeigt zwar den typischen S-förmigen Kurvenverlauf, weist aber insgesamt ein zu weiches Materialverhalten auf. Das BR- und das AB-Modell weisen, wie auch schon bei den uniaxialen Zugsimulationen, ähnliches Verhalten auf und zeigen im Bereich kleinerer Streckungen ein zu weiches und im Bereich höherer Streckungen ein zu steifes Materialverhalten. Insgesamt können beide Modelle jedoch die experimentellen Daten hinreichend genau wiedergeben. Das Teilnetzwerkmodell sowie das WG-Modell zeigen in diesem Falle die beste Übereinstimmung mit den experimentellen Daten.

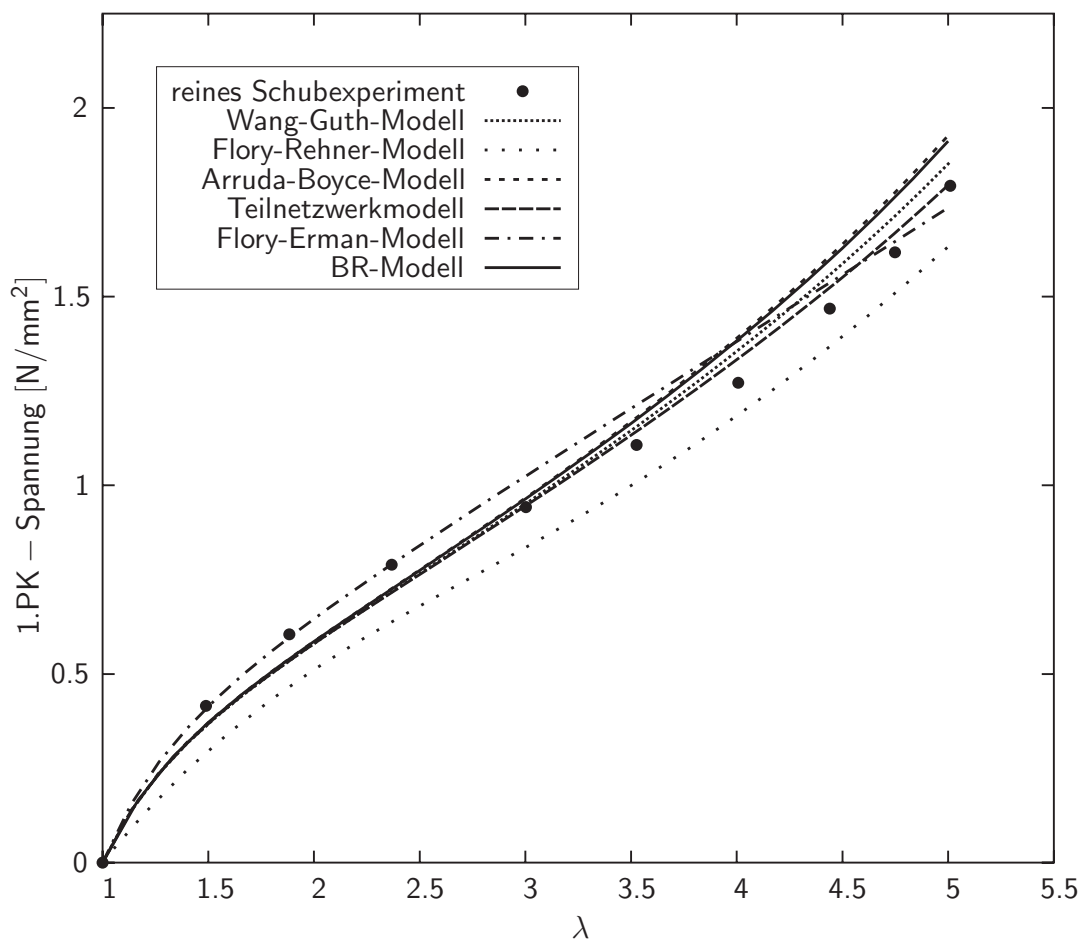


Abbildung 5.30. Reiner Schub: Vergleich zwischen Experiment und Simulation

Der letzte Versuch ist das biaxiale Zugexperiment. Die Ergebnisse sind in Abbildung 5.31 dargestellt. Alle Modelle zeigen zu weiches Materialverhalten. Auch das BR- und das AB-Modell, jedoch sind hier die Abweichungen zum Experiment relativ gering. Bei dem

FE-Modell ist kein S-förmiger Kurvenverlauf zu erkennen. Das WG- und das TN-Modell dagegen zeigen diesen Kurvenverlauf, allerdings ist dieser zu weich, in diesem Fall noch weicher als beispielsweise das des BR-Modells. Das FR-Modell, welches sich in den vorigen Deformationszuständen durch recht gute Übereinstimmung auszeichnete, zeigt bei dem biaxialen Zugversuch ein viel zu weiches Materialverhalten, was besonders bei hohen Streckungen deutlich wird.

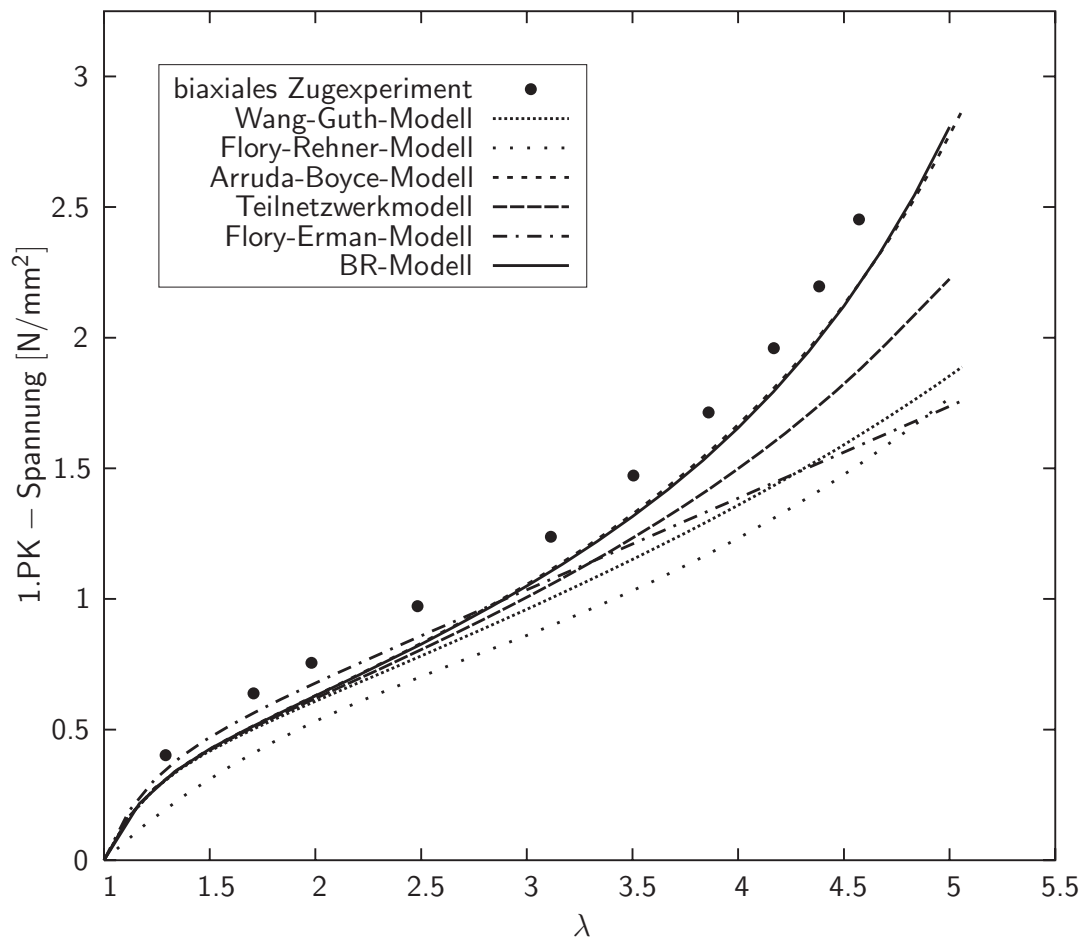


Abbildung 5.31. Biaxialer Zug: Vergleich zwischen Experiment und Simulation

Zusammenfassend kann herausgestellt werden, dass zum einen das BR-Modell sowie das AB-Modell eine große Übereinstimmung untereinander aufweisen, siehe auch Kapitel 5.3.2. Zum anderen sind diese Modelle die einzigen, die die Spannungsantwort bei allen drei Deformationszustände *zusammen* mit hinreichender Genauigkeit wiedergeben. Alle anderen Modelle zeigen mit dem einen oder anderen Experiment gute Übereinstimmung, dann aber bei dem nächsten Deformationszustand große Differenzen.

In Hinblick auf das nächste Kapitel ist zu sagen, dass es unter den statistischbasierten Modellen keines gibt, dass die Experimente mit bestechender Genauigkeit wiedergibt, wie es beispielsweise das Ogden- oder das Swanson-Modell, siehe Kapitel 5.3.2, tun.

5.3.2 Vergleich des Modells mit kontinuumsbasierten Materialmodellen sowie Experimenten

Für den Vergleich mit kontinuumsbasierten Materialmodellen sowie Experimenten wurden wiederum die experimentellen Daten von TRELOAR 1944, vgl. Kapitel 5.3.1, und die in Tabelle 5.12 stehenden Materialmodelle verwendet.

Materialmodell	Verzerrungsenergiefunktion	Parameter
Neo-Hooke-Modell (TRELOAR 1943)	$W = \frac{\mu}{2} (\lambda_1^2 + \lambda_2^2 + \lambda_3^2 - 3) - \mu \ln J + \frac{\Lambda}{4} (J^2 - 1 - 2 \ln J)$	$\mu = 0.34 \text{ N/mm}^2$
Arruda-Boyce-Modell (ARRUDA & BOYCE 1993)	$W = \mu \sum_{i=1}^5 \frac{C_i}{n^{2i-2}} (I_1^i - 3^i) + \frac{\Lambda}{4} (J^2 - 1 - 2 \ln J)$ $C_{1,2,3,4,5} = \frac{1}{2}, \frac{1}{20}, \frac{11}{1050}, \frac{19}{7050}, \frac{519}{673750}$	$\mu = 0.30 \text{ N/mm}^2$ $n = 26.4$
Mooney-Rivlin-Modell (MOONEY 1940, RIVLIN 1948)	$W = C_{10}(I_1 - 3) + C_{01}(I_2 - 3) + \frac{\Lambda}{4} (J^2 - 1 - 2 \ln J)$	$C_{10} = 0.161 \text{ N/mm}^2$ $C_{01} = 0.004 \text{ N/mm}^2$
Yeoh-Modell (YEOH 1990)	$W = \sum_{i=1}^3 C_{i0} (I_1 - 3)^i + \frac{\Lambda}{4} (J^2 - 1 - 2 \ln J)$	$C_{10} = 0.1993 \text{ N/mm}^2$ $C_{20} = -0.0015 \text{ N/mm}^2$ $C_{30} = 0.000037 \text{ N/mm}^2$
Ogden-Modell (OGDEN 1972)	$W = \sum_{i=1}^3 \left[\frac{\mu_{(i)}}{\alpha_{(i)}} (\lambda_1^{\alpha_{(i)}} + \lambda_2^{\alpha_{(i)}} + \lambda_3^{\alpha_{(i)}} - 3) - \mu_{(i)} \ln J \right] + \frac{\Lambda}{4} (J^2 - 1 - 2 \ln J)$	$\mu_1 = 0.63 \text{ N/mm}^2$ $\mu_2 = 0.0012 \text{ N/mm}^2$ $\mu_3 = -0.01 \text{ N/mm}^2$ $\alpha_{1,2,3} = 1.3, 5.0, -2.0$
Swanson-Modell (SWANSON 1985)	$W = \frac{3}{2} \sum_{i=1}^n \frac{A_i}{1 + \alpha_i} \left[\frac{I_1}{3} \right]^{1-\alpha_i} + \frac{3}{2} \sum_{j=1}^n \frac{B_j}{1 + \beta_j} \left[\frac{I_2}{3} \right]^{1-\beta_j} + \frac{\Lambda}{4} (J^2 - 1 - 2 \ln J)$	$\alpha_{1,2,3,4} = -0.3, 0.2, 0.7, 1.5$ $\beta_{1,2,3,4} = -0.15, -0.1, 0.35, -0.75$ $A_1/B_1 = 0.02672, 0.07522 \text{ N/mm}^2$ $A_2/B_2 = 0.3594, -0.03588 \text{ N/mm}^2$ $A_3/B_3 = -0.1107, 0.00576 \text{ N/mm}^2$ $A_4/B_4 = 0.0107, -0.0001704 \text{ N/mm}^2$

Tabelle 5.12. Kontinuumsbasierte Materialmodelle zur Simulation polymerer Materialien

Bei den kontinuumsbasierten Materialmodellen ist die Bandbreite an unterschiedlichen Parameteranzahlen größer als bei den statistischbasierten Modellen.

Das Neo-Hooke-Modell¹² verwendet einen Parameter, wohingegen das Arruda-Boyce-Modell (ARRUDA & BOYCE 1993) und das Mooney-Rivlin-Modell¹³ (MOONEY 1940 und RIVLIN 1948A) von jeweils zwei Materialparametern abhängen. Das Yeoh-Modell (YEOH 1993) ist ein 3-Parametermodell. Die beiden letzten Modelle, das Ogden-Modell (OGDEN 1972A) mit 6 Parametern und das Swanson-Modell (SWANSON 1985) mit 16 Parametern weisen die meisten Materialparameter auf. Zur genauen Bedeutung der Materialparameter der entsprechenden Materialmodelle wird an dieser Stelle auf Anhang B verwiesen, wo die einzelnen Modelle genau beschrieben werden. Die drei Deformationszustände der oben beschriebenen Modelle werden mit dem in Anhang C beschriebenen Optimierungsalgorithmus an die Experimente angepasst. Die optimierten Parameter sind ebenfalls in Tabelle 5.12 angegeben. Die Parameter des BR-Modells können Tabelle 5.11 entnommen werden.

Wie auch schon in Kapitel 5.3.1 wird hier ein Penalty-Parameter, ausgedrückt durch die Lamé-Konstante $\Lambda = 1000 \text{ N/mm}^2$, eingeführt.

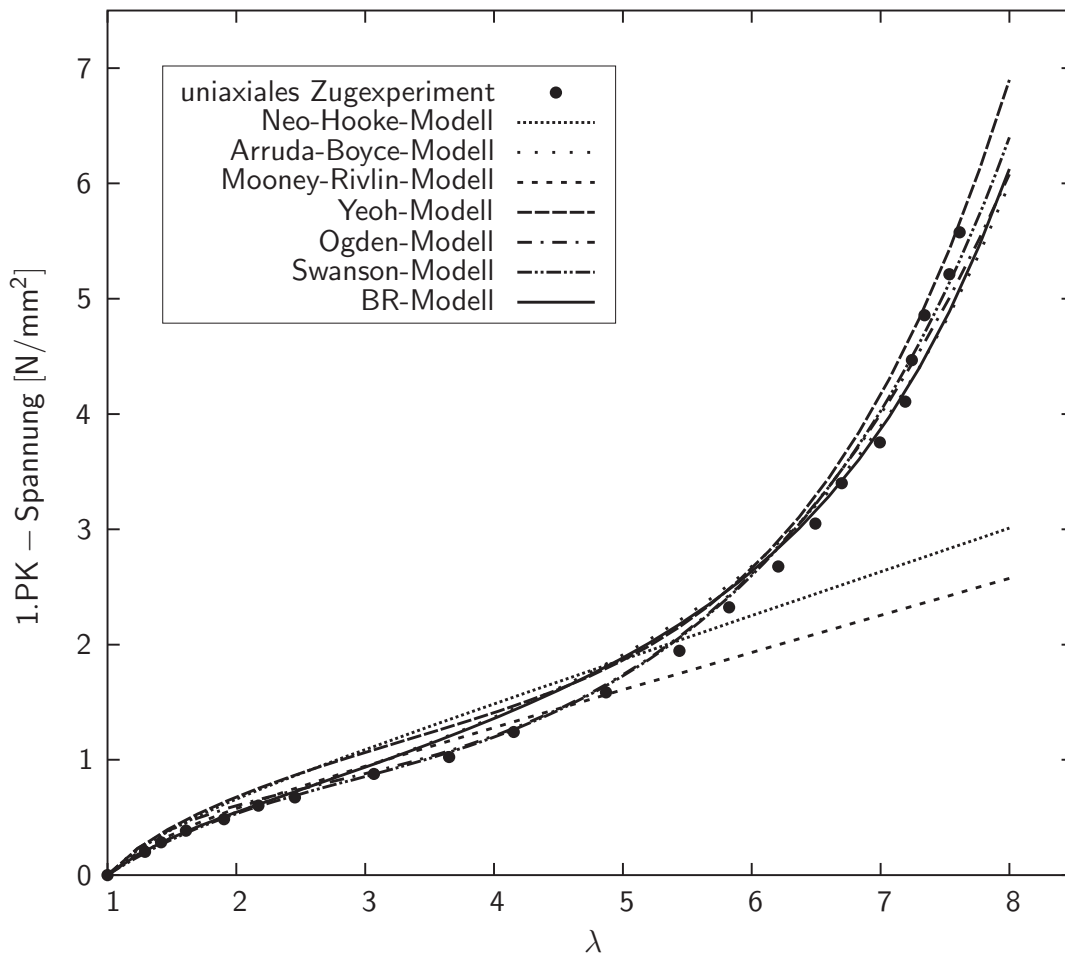


Abbildung 5.32. Uniaxialer Zug: Vergleich zwischen Experiment und Simulation

¹²Im folgenden Text mit NH-Modell abgekürzt

¹³Im folgenden Text mit MR-Modell abgekürzt

Zunächst werden die uniaxialen Zugsimulationen miteinander verglichen, siehe Abbildung 5.32. Das NH- sowie das MR-Modell sind nicht in der Lage, den typischen S-Kurvenverlauf des Experimentes wiederzugeben. Im Vergleich zu diesem Modell ist das AB-Modell (Zweiparametermodell) sehr wohl in der Lage, das Experiment hinreichend genau wiederzugeben. Das Ergebnis des BR-Modells ist, wie erwartet, sehr ähnlich zu dem des AB-Modells. Das Yeoh-Modell zeigt einen ausgeprägten S-Kurvenverlauf, weist aber besonders bei höheren Streckungen ein zu steifes Materialverhalten auf. Die besten Ergebnisse werden von dem Ogden- und dem Swanson-Modell erreicht, wobei sich das Swanson-Modell auf Grund seiner hohen Materialparameteranzahl durch noch höhere Wiedergabefähigkeit des Experimentes auszeichnet.

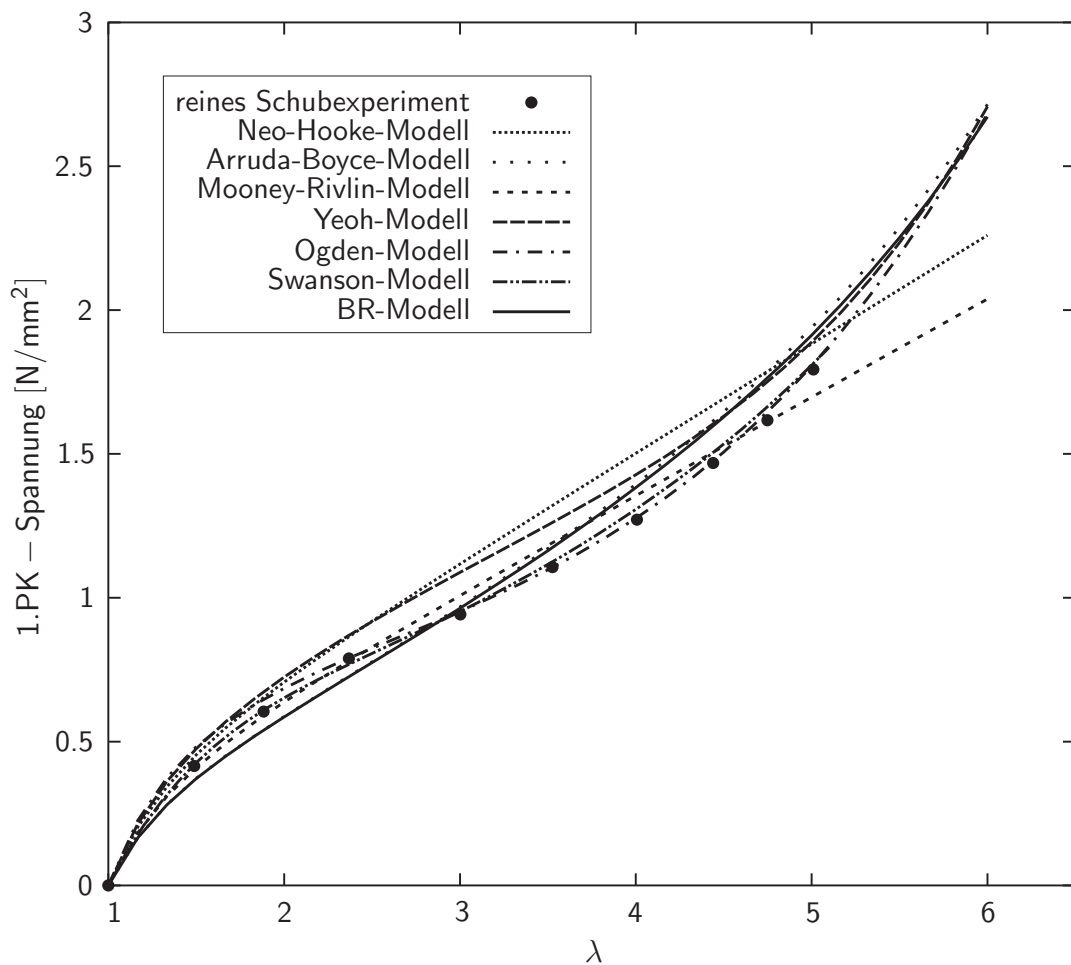


Abbildung 5.33. Reiner Schub: Vergleich zwischen Experiment und Simulation

Die Ergebnisse der reinen Schubsimulationen sind in Abbildung 5.33 dargestellt. Wiederum sind das NH- und das MR-Modell nicht in der Lage, den S-Kurvenverlauf wiederzugeben, dementsprechend zeigen die Modelle keine zufriedenstellende Übereinstimmung mit dem Experiment. Das AB-Modell und das BR-Modell zeigen zum einen ein vergleichbares Materialverhalten untereinander und geben das Experiment in zufriedenstellender Weise wieder. Das Yeoh-Modell zeigt ein fast durchgängig zu steifes Materialverhalten, besonders bei geringeren Streckungen. Wiederum besticht das Ogden-Modell durch eine sehr gute Übereinstimmung mit den Experimenten und wird nur noch von dem 16-parametrigen Swanson-Modell übertroffen.

Der letzte Vergleich gilt dem biaxialen Zugversuch, siehe Abbildung 5.34. Wie bei allen vorherigen Vergleichen kann auch bei diesem Experiment das NH-Modell das Materialverhalten nur sehr schlecht wiedergeben. Das MR-Modell zeigt zwar einen S-förmigen Kurvenverlauf, der aber zu steif ist. Das AB-Modell und das BR-Modell zeigen wiederum entsprechende Verhalten. Im Bereich kleiner Streckungen zeigen beide Modelle ein zu weiches Verhalten, jedoch kann das Materialverhalten im Vergleich zu den Experimenten insgesamt als zufriedenstellend angesehen werden. Das Yeoh-Modell zeichnet sich durch einen extremen S-Kurvenverlauf aus, der aber, besonders bei hohen Streckungen, zu steif ist. Letztendlich ist da noch das Ogden- und das Swanson-Modell, beide Modelle geben das experimentelle Materialverhalten mit hoher Genauigkeit wieder.

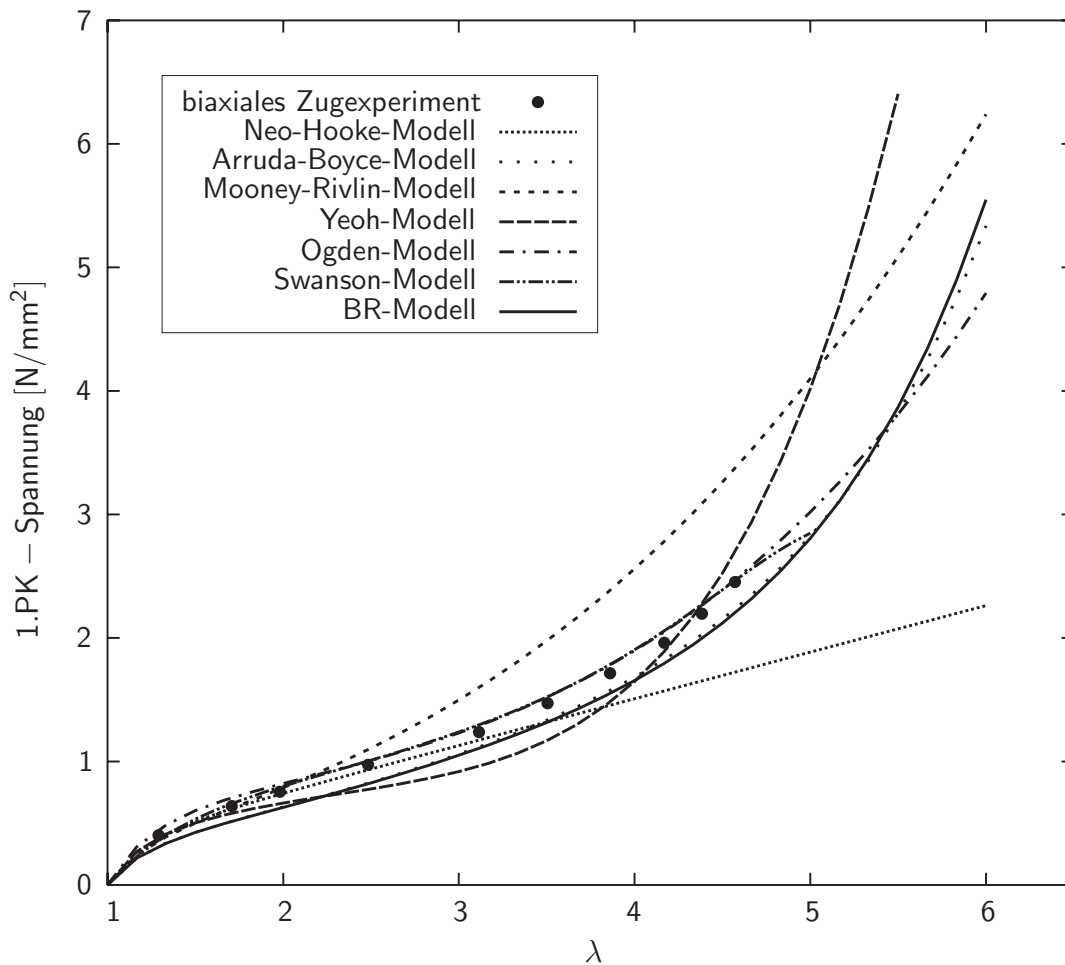


Abbildung 5.34. Biaxialer Zug: Vergleich zwischen Experiment und Simulation

Zusammenfassend ist zu sagen, dass das BR- und das AB-Modell vergleichbar gute Ergebnisse liefern. Dies ist nicht sehr verwunderlich, wenn man berücksichtigt, dass beide Modelle auf dem gleichen mikromechanischen Ansatz beruhen. Beide Modelle basieren auf der Langevin-Statistik mit dem Unterschied, dass das BR-Modell mehr Terme in der Reihenentwicklung benutzt, was zu kleineren Unterschieden in den makromechanischen Materialverhalten führt. Der zweite wichtige Unterschied der Modelle ist die Art der Herleitung. So leiten die Autoren des AB-Modells eine makromechanische Verzerrungsenergiefunktion her und implementieren diese in ein Finite-Elemente-Programm. In dem vorliegenden Modell dagegen wird das mikromechanische Materialverhalten in der

einzelnen Kette mit Hilfe der Finite-Elemente-Methode direkt zum makromechanischen Materialverhalten transferiert. Diese Prozedur hat den Vorteil, dass man Informationen zum mikro- sowie zum makromechanischen Materialverhalten zu jeder Zeit der Berechnung erhalten kann. Weiterhin ist es möglich, das Modell auf der Mikroebene zu modifizieren (zum Beispiel durch Hinzufügen von kleinen Partikeln, siehe Kapitel 6), um so das Ergebnis dieser Modifikation auf der Makroebene zu beobachten.

Berücksichtigt man die Parameteranzahl, so sind das BR- und das AB-Modell recht leistungsstarke Materialmodelle, die nur durch Modelle mit relativ vielen Parametern, wie dem Ogden-Modell (sechs Parameter) und dem Swanson-Modell (16 Parameter), übertroffen werden.

5.3.3 Vergleich des Modells mit Experimenten unterschiedlicher Polymermischungen

In diesem Kapitel werden Experimente, durchgeführt von ARRUDA & BOYCE 1993, dreier unterschiedlichen Polymermischungen benutzt, um die Leistungsfähigkeit des hier präsentierten Modells zu demonstrieren. Die Autoren führten in dieser Arbeit uniaxiale Druckversuche sowie ebene Druckversuche¹⁴ (Druckversuch unter Querbehinderung) durch. Diese beiden Versuchstypen stellen extreme Deformationszustände des Polymernetzwerkes dar. Die Durchführung der entsprechenden Experimente ist detailliert in ARRUDA & BOYCE 1993 beschrieben. Drei unterschiedliche Mischungen wurden benutzt: Silikonmischung (40 Durometer), Gummimischung (60 Durometer) und Neoprenmischung (Härte unbekannt).

Im Falle der uniaxialen Druckexperimente weisen die Versuchskörper die Form eines Würfels mit einer Kantenlänge von 12 mm auf. Die Materialproben werden zwischen zwei Stahlplatten, die zuvor mit Gleitmittel präpariert werden, zusammen gedrückt. Die ebenen Druckversuche werden mit Hilfe einer aus Stahl bestehenden Rinne, die der Materialprobe die gewünschte Verformungsrichtung aufzwingt, durchgeführt. Diese Versuchsproben weisen folgende Abmessungen auf: 12 mm x 9 mm x 12 mm. Beide Experimente wurden mit einer Geschwindigkeit von 1 mm/s durchgeführt.

(a)	$f_{\text{chain}} = N/N_{\text{truss}} [-]$	$1.0 \cdot 10^{13}$	$n [-]$	1.03	$k [\text{Nmm/K}]$	$1.380662 \cdot 10^{-20}$
	TA $[-]$	2	$\gamma [-]$	1	$\Theta [\text{K}]$	273
	$K [\text{N/mm}^2]$	10^6	$N [\text{mm}^{-3}]$	$6.683 \cdot 10^{16}$		
(b)	$f_{\text{chain}} = N/N_{\text{truss}} [-]$	$9.566 \cdot 10^{12}$	$n [-]$	30.9	$k [\text{Nmm/K}]$	$1.380662 \cdot 10^{-20}$
	TA $[-]$	2	$\gamma [-]$	1	$\Theta [\text{K}]$	273
	$K [\text{N/mm}^2]$	10^6	$N [\text{mm}^{-3}]$	$6.383 \cdot 10^{16}$		
(c)	$f_{\text{chain}} = N/N_{\text{truss}} [-]$	$2.513 \cdot 10^{13}$	$n [-]$	78.3	$k [\text{Nmm/K}]$	$1.380662 \cdot 10^{-20}$
	TA $[-]$	2	$\gamma [-]$	1	$\Theta [\text{K}]$	273
	$K [\text{N/mm}^2]$	10^6	$N [\text{mm}^{-3}]$	$1.677 \cdot 10^{17}$		

Tabelle 5.13. Verwendete Parameter ($N_{\text{truss}} = 6672 \text{ mm}^{-3}$): (a) Silikonmischung, (b) Gummimischung und (c) Neoprenmischung

¹⁴Zur Definition der Deformationszustände siehe Anhang E.

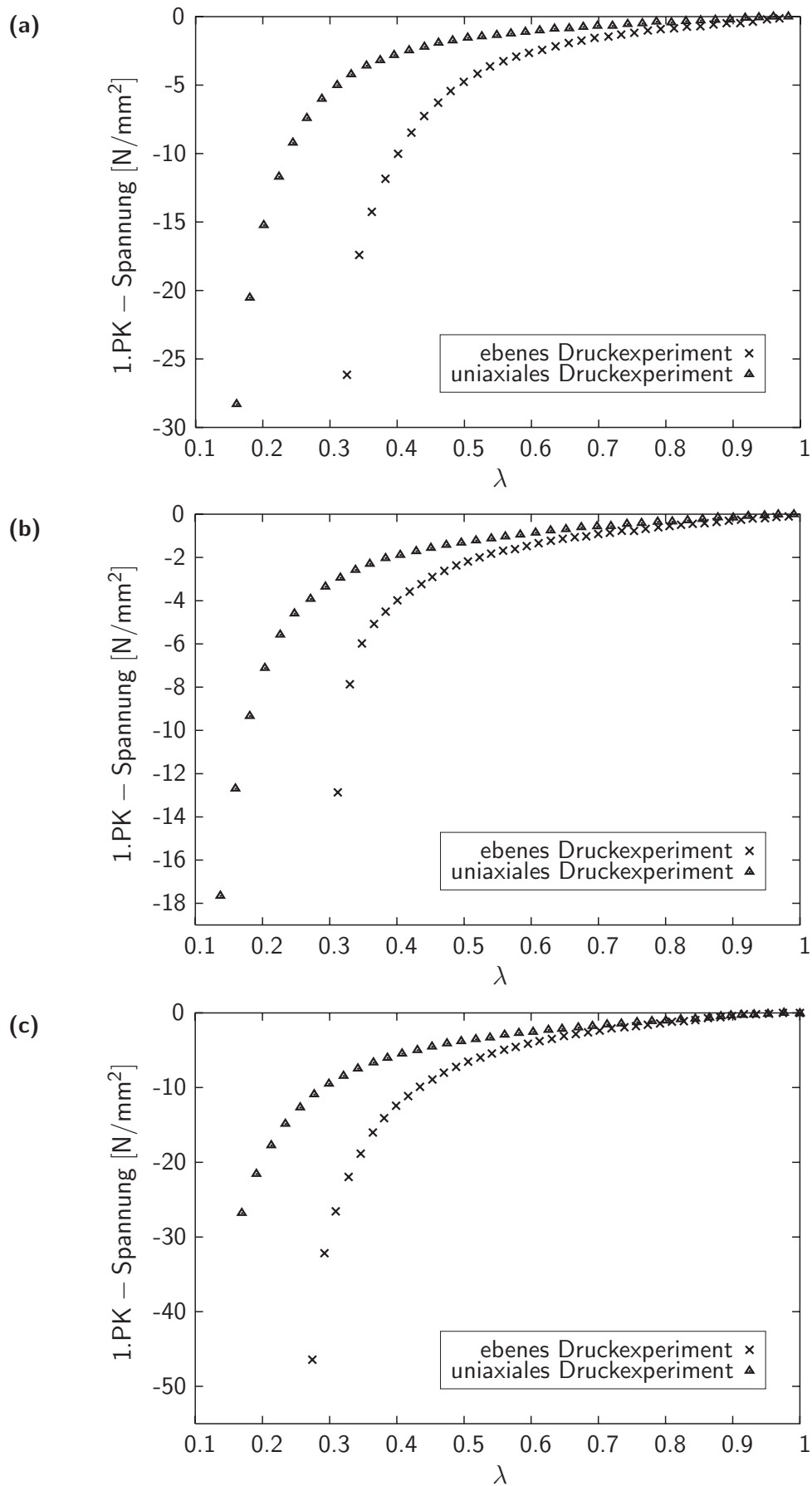


Abbildung 5.35. Uniaxiale und ebene Druckexperimente: (a) Siliconmischung, (b) Gummimischung und (c) Neoprenmischung

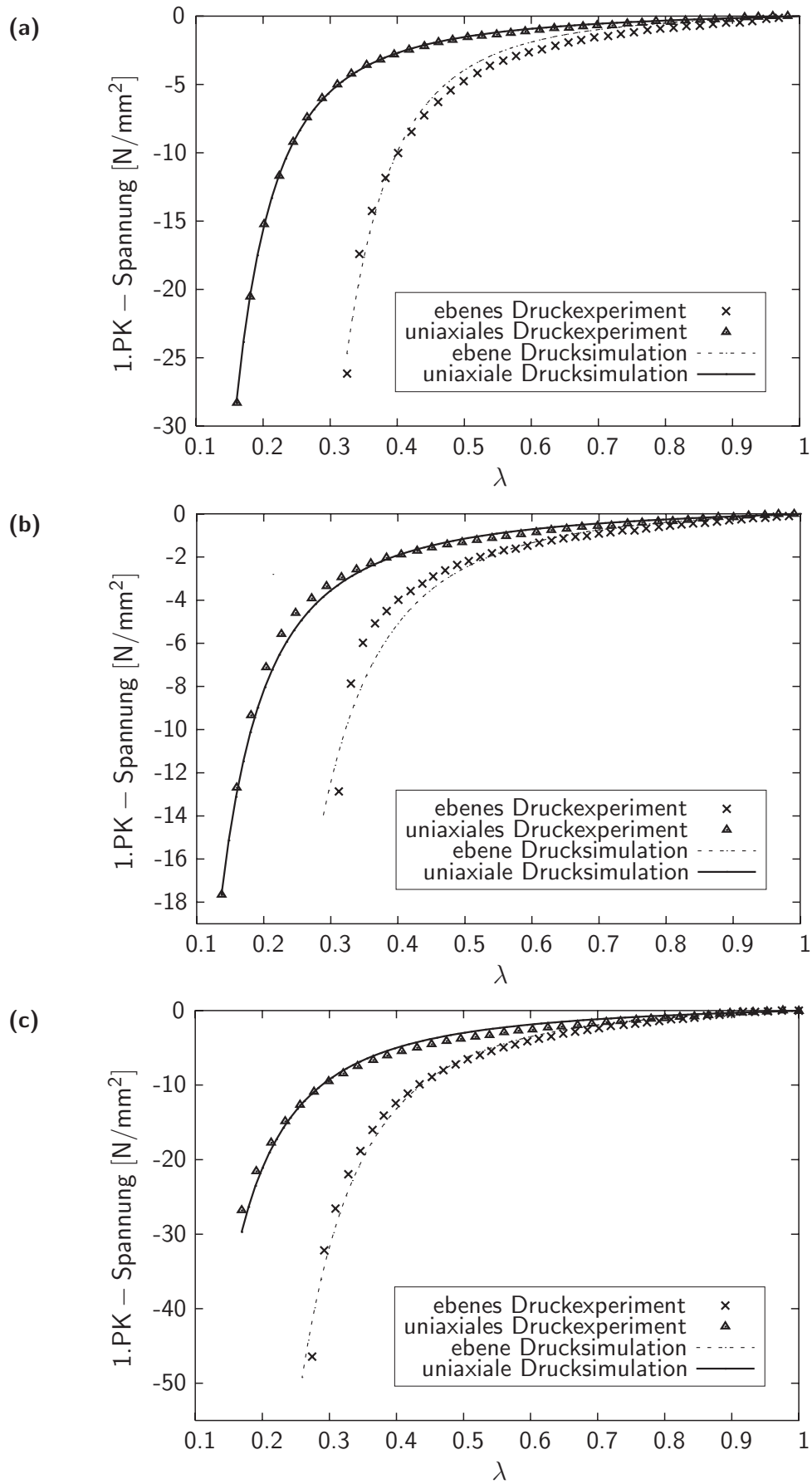


Abbildung 5.36. Vergleich zwischen Experiment und Simulation: (a) Silikonmischung, (b) Gummimischung und (c) Neoprenmischung

In Abbildung 5.35 sind die unterschiedlichen Materialverhalten der drei Mischungen dargestellt. Die einzelnen Mischungen zeigen sehr unterschiedliche Materialantworten, was eine besondere Anforderung an das anzupassende Materialmodell stellt. Die zur Simulation verwendeten Materialparameter sind in Tabelle 5.13 dargestellt. Die Materialparameter wurden dabei nur an den uniaxialen Druckversuch angepasst. Die Ergebnisse sind in Abbildung 5.36 dargestellt.

Die Übereinstimmung zwischen den einzelnen Simulationen und Experimenten ist sehr zufriedenstellend. Auf Grund der zuvor erwähnten Tatsache, dass nur die uniaxialen Druckexperimente zur Bestimmung der Materialparameter verwendet wurden, zeigen die Simulationen und Experimente dieses Deformationszustandes im Vergleich zu dem zweiten Deformationszustand bei allen drei Materialien eine bessere Übereinstimmung.

Dennoch ist die Übereinstimmung für den ebenen Druckversuch immer noch sehr zufriedenstellend. Ein direkter Vergleich der unterschiedlichen Materialverhalten ist in Abbildung 5.37 und Abbildung 5.38 dargestellt.

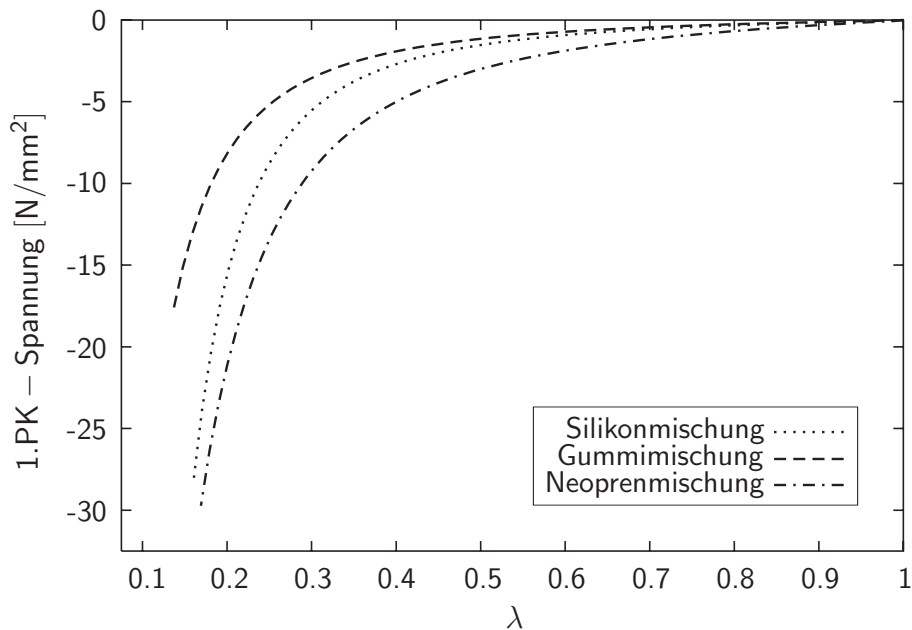


Abbildung 5.37. Finite-Elemente-Simulationen: uniaxiale Druckversuche

Es ist deutlich zu erkennen, dass die einzelnen Mischungen ein quantitativ sowie auch qualitativ sehr unterschiedliches Materialverhalten aufweisen. So zeigen alle Mischungen beispielsweise jeweils unterschiedliche Grundsteifigkeiten. Auch sind signifikante Unterschiede in den Endsteifigkeiten des jeweiligen Materials in Abhängigkeit des Deformationstyps zu erkennen.

Die Tatsache, dass der in dieser Arbeit vorgestellte Ansatz diese unterschiedlichen Materialverhalten sehr zufriedenstellend wiedergeben kann, bestätigt die Leistungsfähigkeit des Modells.

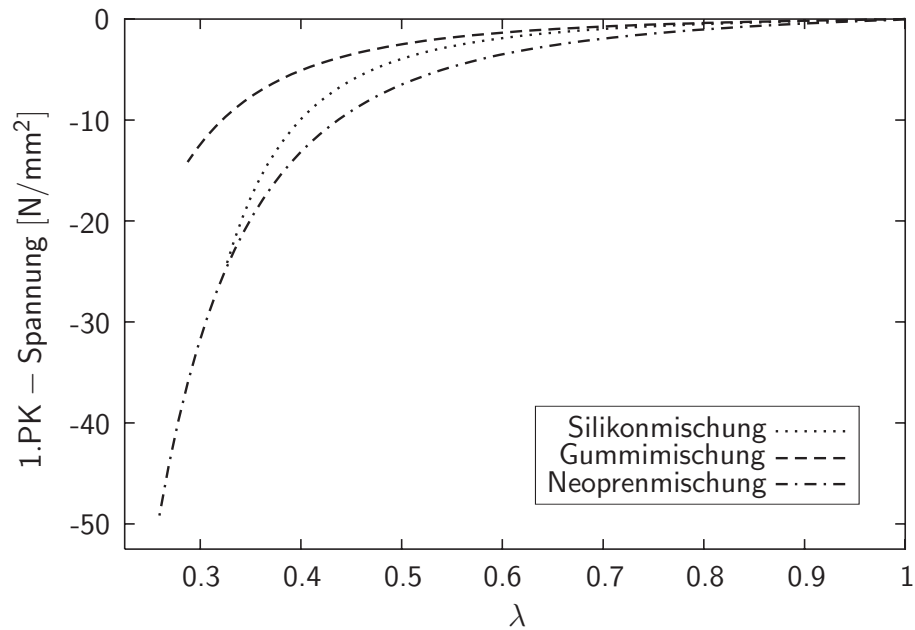


Abbildung 5.38. Finite-Elemente-Simulationen: ebene Druckversuche

5.4 Anwendungsbeispiele

Bis hierher wurden zum größten Teil typische akademische Beispiele aufgezeigt. Um den Entwicklungsstand der hier vorgestellten Methode, der Algorithmen und der verwendeten Finite-Elemente-Formulierung zu demonstrieren, werden nun komplexere Strukturen betrachtet. Dabei handelt es sich um Elastomerbauteile, die praxisrelevanter Natur sind.

5.4.1 Simulation einer Schutzdichtung

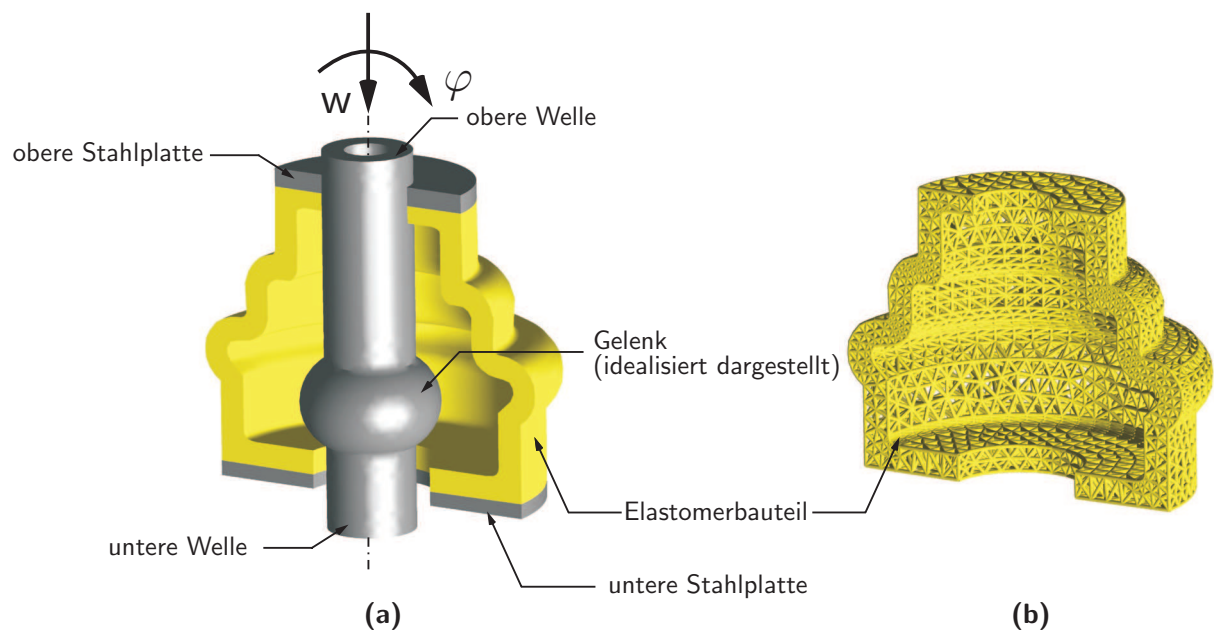


Abbildung 5.39. Schutzdichtung eines Gelenkes, Geometrie sowie Randbedingungen: (a) Darstellung einer Systemhälfte (grau: Stahlbauteile, gelb: Elastomerdichtung) und (b) Darstellung der vernetzten, unverformten Elastomerdichtung

Elastomerstrukturen werden in vielen Fällen als Schutzdichtung¹⁵ von Gelenken, wie man sie in der Automobilindustrie findet, benutzt. Sie verhindern das Eindringen von Schmutz und/oder Flüssigkeiten in empfindliche Bereiche und beugen somit eventuell entstehender Korrosion, die zu Beweglichkeitsbehinderungen der zu schützenden Bauteile führen kann, vor. Diese Art von Dichtungen muss zwei mechanische Grundeigenschaften erfüllen. Zum einen muss das Bauteil äußerst flexibel sein, so dass es sich mit den Wellen, die an dem Gelenk angeschlossen sind, in alle Richtungen bewegen kann. Diese Eigenschaft kann eher durch das Materialverhalten beschrieben werden. Der zweite Punkt betrifft dagegen die Geometrie der Dichtung, die so gestaltet sein muss, dass sie die Beweglichkeit des zu schützenden Gelenkes nicht behindert. Eine Hälfte einer solchen Dichtung ist in Abbildung 5.39 (a) dargestellt.

Das Elastomerbauteil (gelb) wird am oberen und am unteren Rand durch jeweils eine Stahlplatte (grau) eingefasst. Auf der Symmetrielinie liegen zwei Stahlwellen, die durch ein Gelenk, hier schematisch in Form einer Kugel dargestellt, verbunden sind. Es wird bei den folgenden Simulationen davon ausgegangen, dass die Stahlplatten und die Dichtung kraftschlüssig miteinander verbunden sind. Die untere Stahlplatte ist in allen Raumrichtungen festgehalten. Über der oberen Stahlplatte werden die Belastungen eingeleitet. Bei dieser Art von Bauteilen sind dies meist Druck- bzw. Biegebelastung oder eine Kombination aus beiden. In Abbildung 5.39 (a) ist letzterer Lastfall (Druck-Biege-Belastung) in Form einer Verschiebung w und einer Verdrehung φ dargestellt. In Abbildung 5.39 (b) ist das verwendete Finite-Elemente-Netz dargestellt (nur das Elastomerbauteil).

Im Folgenden werden alle drei möglichen Lastfälle (Druck-, Biege- und Druck-Biegebeanspruchung) nacheinander simuliert. Dabei wird die maximale Belastung so gewählt, dass die Wandungen der Schutzdichtung nicht in Kontakt treten, da bei den Simulationen kein Kontaktalgorithmus verwendet wurde. Die benutzten Materialparameter können Tabelle 5.14 entnommen werden.

$f_{\text{chain}} = N/N_{\text{truss}} [-]$	$1.119 \cdot 10^{22}$	$n [-]$	10	$k [\text{Nmm/K}]$	$1.380662 \cdot 10^{-20}$
TA [-]	4	$\gamma [-]$	1	$\Theta [\text{K}]$	273
$K [\text{N/mm}^2]$	10^5	$N [\text{mm}^{-3}]$	$1.880 \cdot 10^{19}$		

Tabelle 5.14. Verwendete Parameter

Bei der ersten Simulation wird das Elastomerbauteil nur durch eine Verschiebung w so belastet, dass es eine Stauchung von 40% erfährt. In Abbildung 5.40 sind die verformten Systeme mit den dazugehörigen Stabkräften¹⁶ für drei Laststufen dargestellt. Die Kräfteverteilung in den einzelnen Stäben ist global gesehen relativ homogen und liegt im moderaten Bereich. Nur an den Stellen, an denen die Geometrie Ausrundungen mit kleinen Radien aufweist, stellen sich höhere Stabkräfte ein. Die Streckungen dagegen sind im Vergleich zu der Stabkräfteverteilung wesentlich homogener verteilt, siehe

¹⁵engl.: rubber boot

¹⁶Aus Gründen der Übersicht wurden hier, wie auch in den folgenden Darstellungen, nur die Stabelemente dargestellt.

Abbildung 5.41. So sind die maximalen Streckungswerte in der letzten Laststufe (maximale Belastung) beispielsweise über die gesamte Geometrie verteilt (vgl. Abbildung 5.41 (c)).

Bei der zweiten Simulation wird das System nur durch eine maximale Verdrehung von $\varphi = 52^\circ$, vgl. Abbildung 5.39, belastet. Das Ergebnis dieser Berechnung ist in Abbildung 5.42 dargestellt. Wiederum sind extreme Verformungen zu erkennen. Dabei wird die Elastomerdichtung auf der einen Seite extrem gedehnt und auf der gegenüberliegenden Seite dementsprechend gestaucht. Schaut man sich unter diesem Gesichtspunkt die Verteilung der Stabkräfte an, so fällt auf, dass auf der Seite, an der die Dichtung gezogen wird, die Stabelemente in Lastrichtung relativ hohe Kräfte aufweisen. Demgegenüber weisen die senkrecht zur Belastungsrichtung liegenden Stäbe auf der anderen Seite der Dichtung, dort wo das Material gestaucht wird, hohe Kräfte auf. Diese Beobachtung beruht auf der Tatsache, dass die Stäbe nur Zugkräfte aufnehmen können und somit bei einer Druckbeanspruchung die Last auf die horizontal liegenden, zugbeanspruchten Stäbe weiterleiten. Die Verteilung der Streckungen, Abbildung 5.43, weist, wie schon im vorherigen Beispiel, eine sehr homogene Verteilung auf.

Bei der dritten Simulation wird eine Kombination aus Druck- (25% Stauchung) und Biegebeanspruchung ($\varphi = 20^\circ$) gewählt. In Abbildung 5.44 ist die extreme Stauchung in Kombination mit einer Biegebeanspruchung deutlich zu erkennen. Auch hier zeigen sich, wie schon unter reiner Druckbelastung, hohe Kräfteverteilungen in den Stäben, die sich an den Geometrieausrundungen befinden. Bei den Verteilungen der Streckungen, siehe Abbildung 5.45, zeigen sich wiederum homogene Verteilungen. Auffallend ist, dass in dem Bereich, in dem die Struktur sowohl aus der Druckbeanspruchung als auch aus der Biegebelastung eine Verformung in Form einer Stauchung erfährt, erhöhte Stabstreckungen zu erkennen sind.

Es sei an dieser Stelle noch einmal darauf hingewiesen, dass gerade solche Beanspruchungen, das heißt Biegung in Kombination mit Druckbelastungen, wie auch schon in Kapitel 5.2.5 aufgezeigt, extreme Beispiele unter dem Gesichtspunkt von Locking-Effekten sind, die hier unter Verwendung der selektiv reduzierten Integration unterbunden werden können.

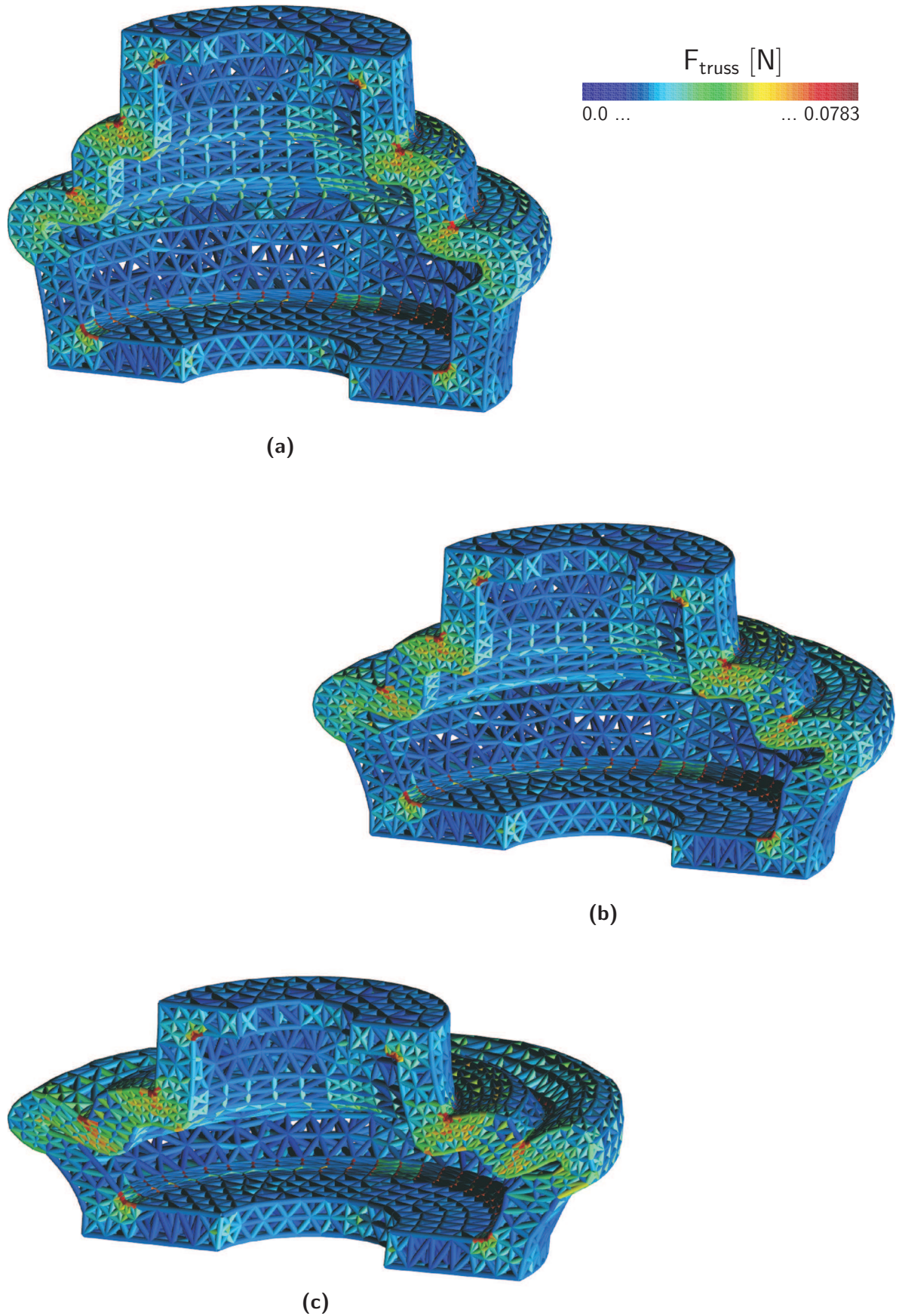


Abbildung 5.40. Schutzdichtung eines Gelenkes unter Druckbeanspruchung, verformte Finite-Elemente-Netze: Verteilung der Stab-/Kettenbündelkräfte (a) 1/3 der maximalen Belastung, (b) 2/3 der maximalen Belastung und (c) maximale Belastung

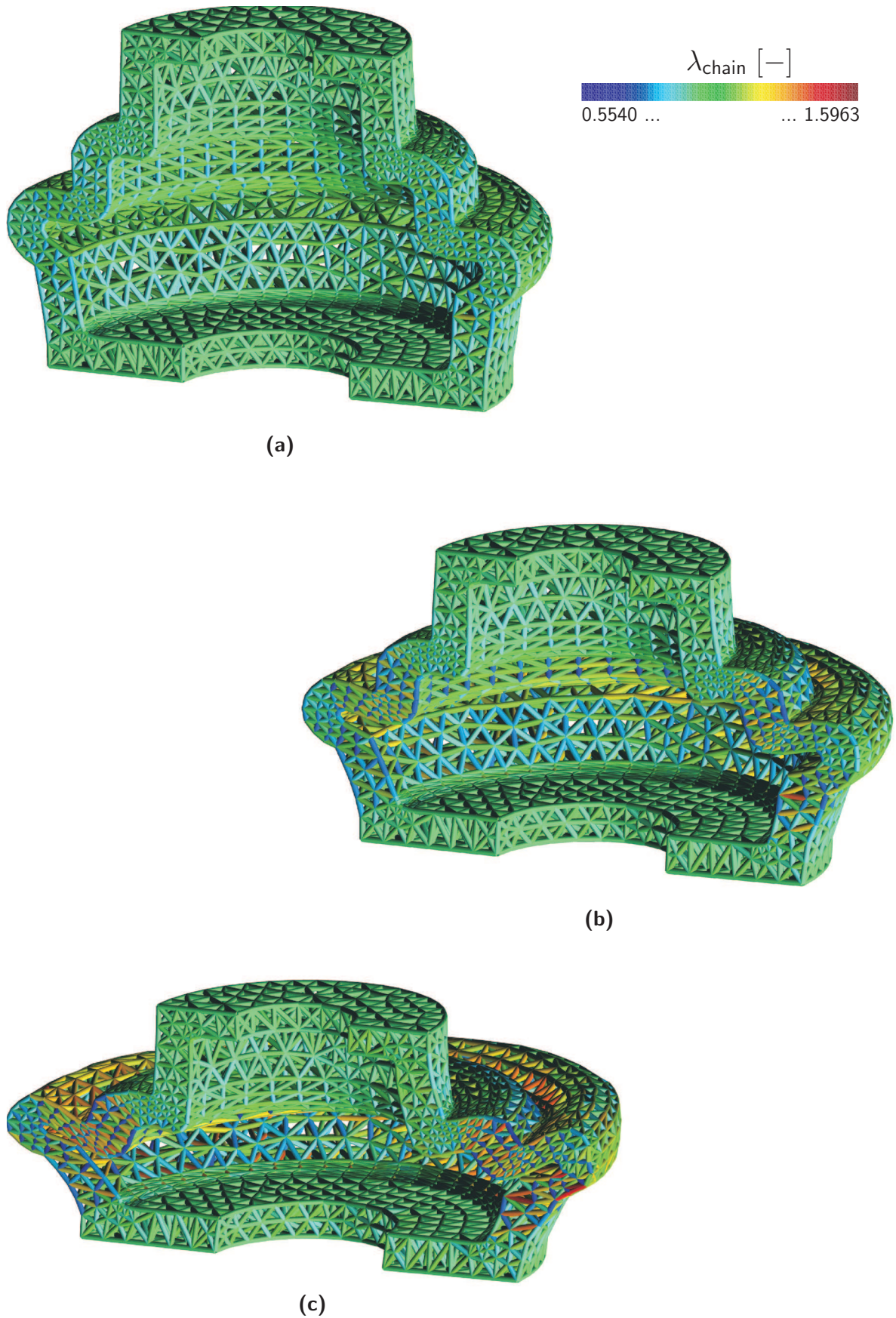


Abbildung 5.41. Schutzdichtung eines Gelenkes unter Druckbeanspruchung, verformte Finite-Elemente-Netze: Verteilung der Stab-/Kettenbündelstreckungen (a) 1/3 der maximalen Belastung, (b) 2/3 der maximalen Belastung und (c) maximale Belastung

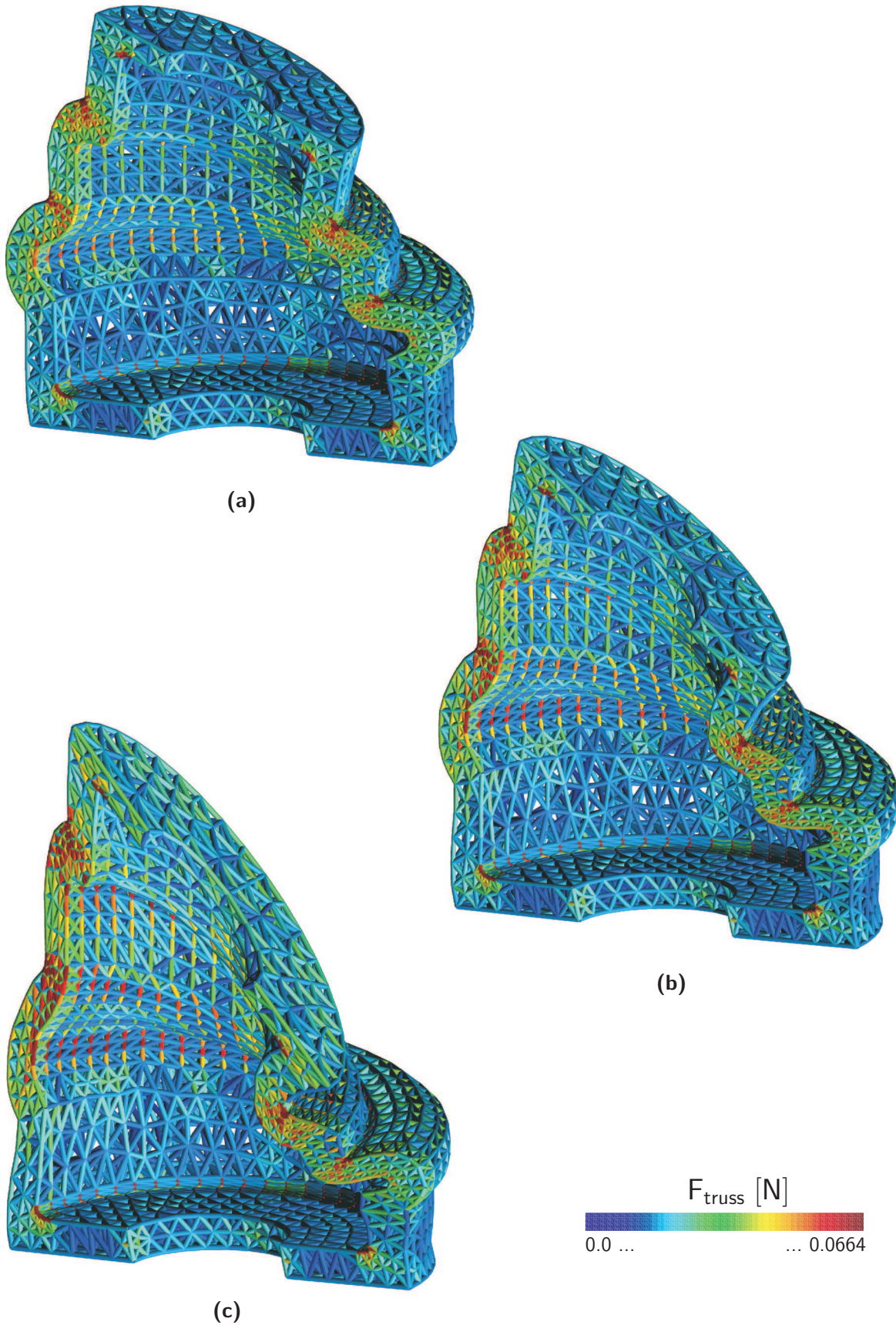


Abbildung 5.42. Schutzdichtung eines Gelenkes unter Biegebeanspruchung, verformte Finite-Elemente-Netze: Verteilung der Stab-/Kettenbündelkräfte (a) 1/3 der maximalen Belastung, (b) 2/3 der maximalen Belastung und (c) maximale Belastung

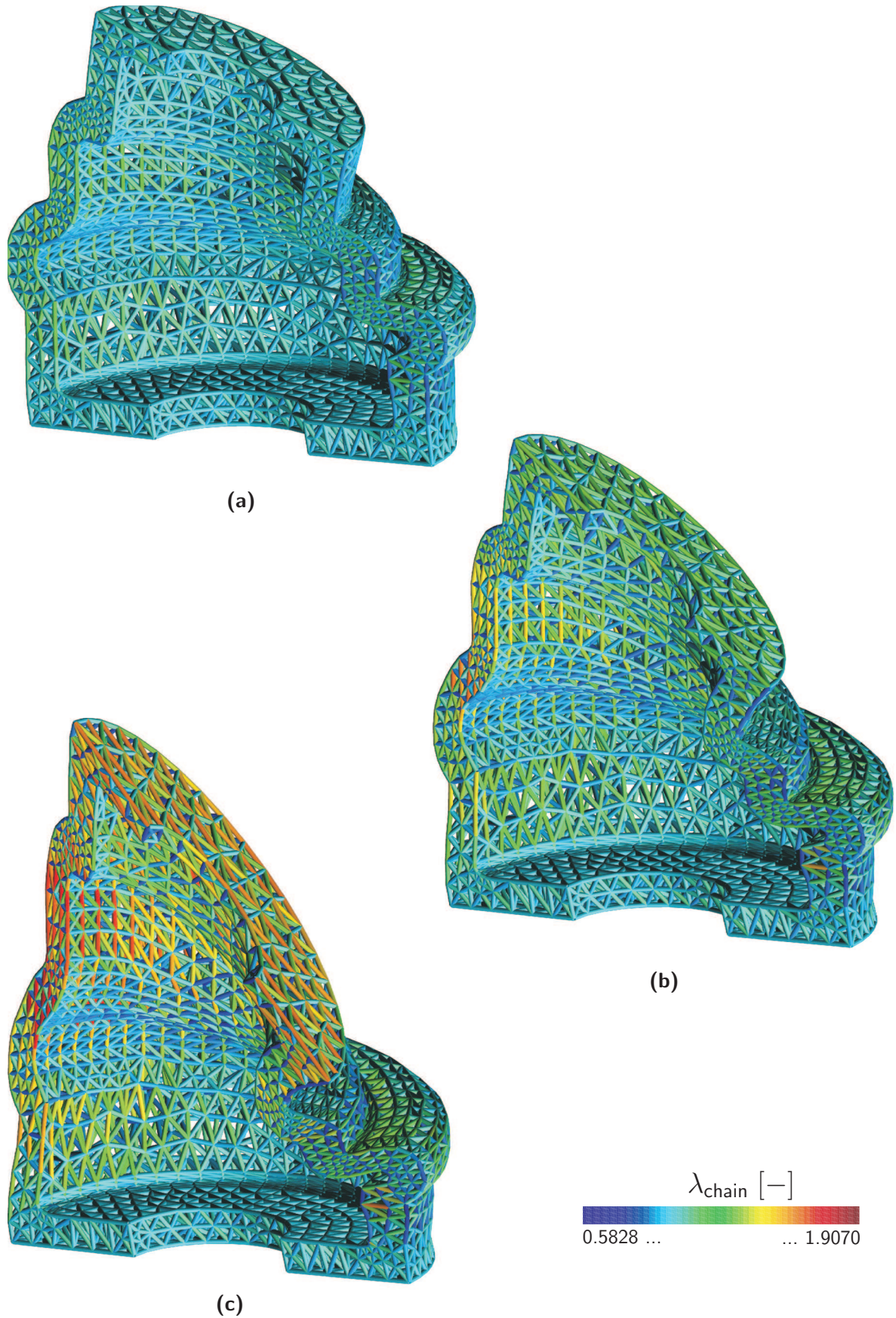


Abbildung 5.43. Schutzdichtung eines Gelenkes unter Biegebeanspruchung, verformte Finite-Elemente-Netze: Verteilung der Stab-/Kettenbündelstreckungen (a) 1/3 der maximalen Belastung, (b) 2/3 der maximalen Belastung und (c) maximale Belastung

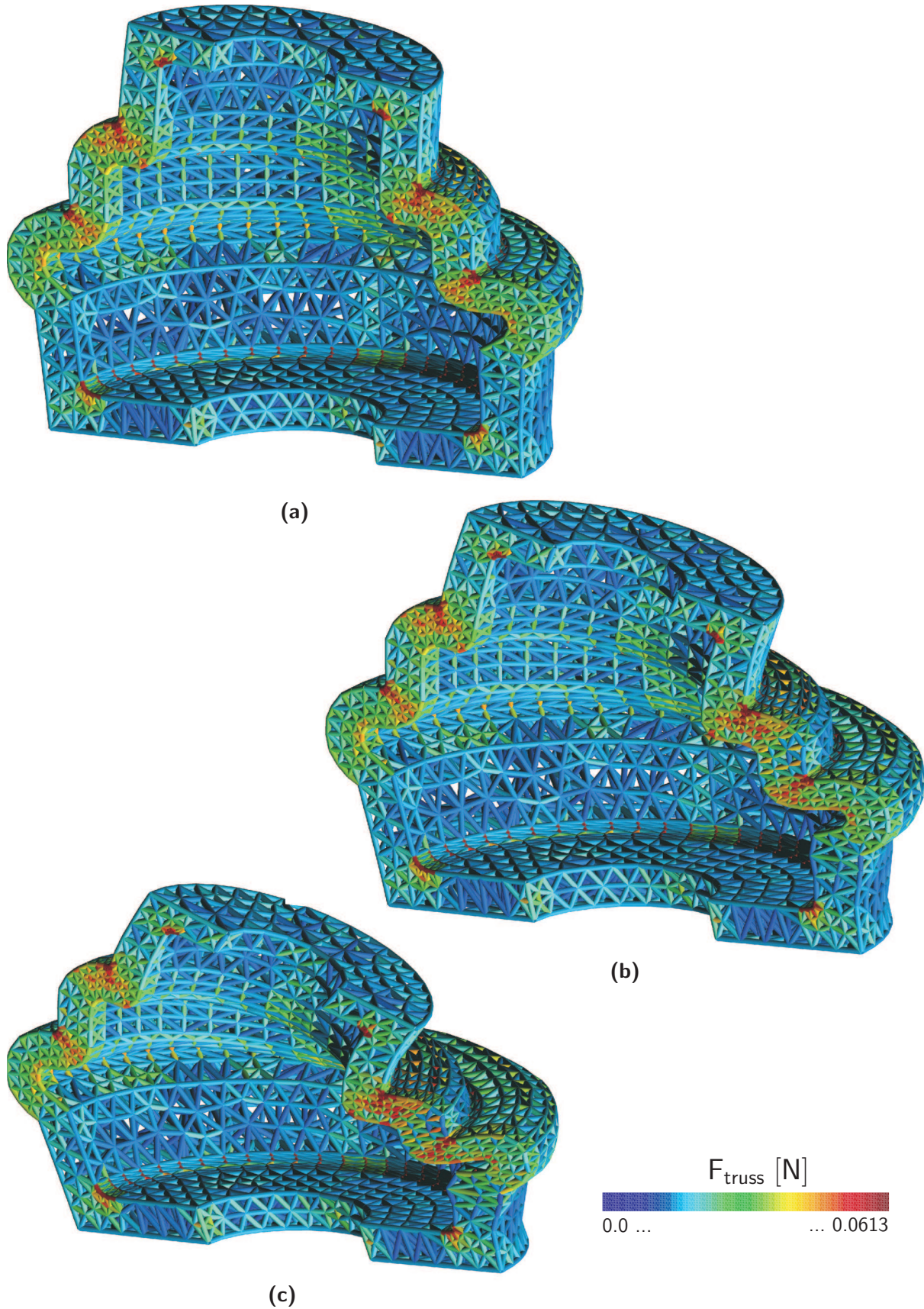


Abbildung 5.44. Schutzdichtung eines Gelenkes unter einer Kombination aus Druck- und Biegebeanspruchung, verformte Finite-Elemente-Netze: Verteilung der Stab-/Kettenbündelkräfte (a) 1/3 der maximalen Belastung, (b) 2/3 der maximalen Belastung und (c) maximale Belastung

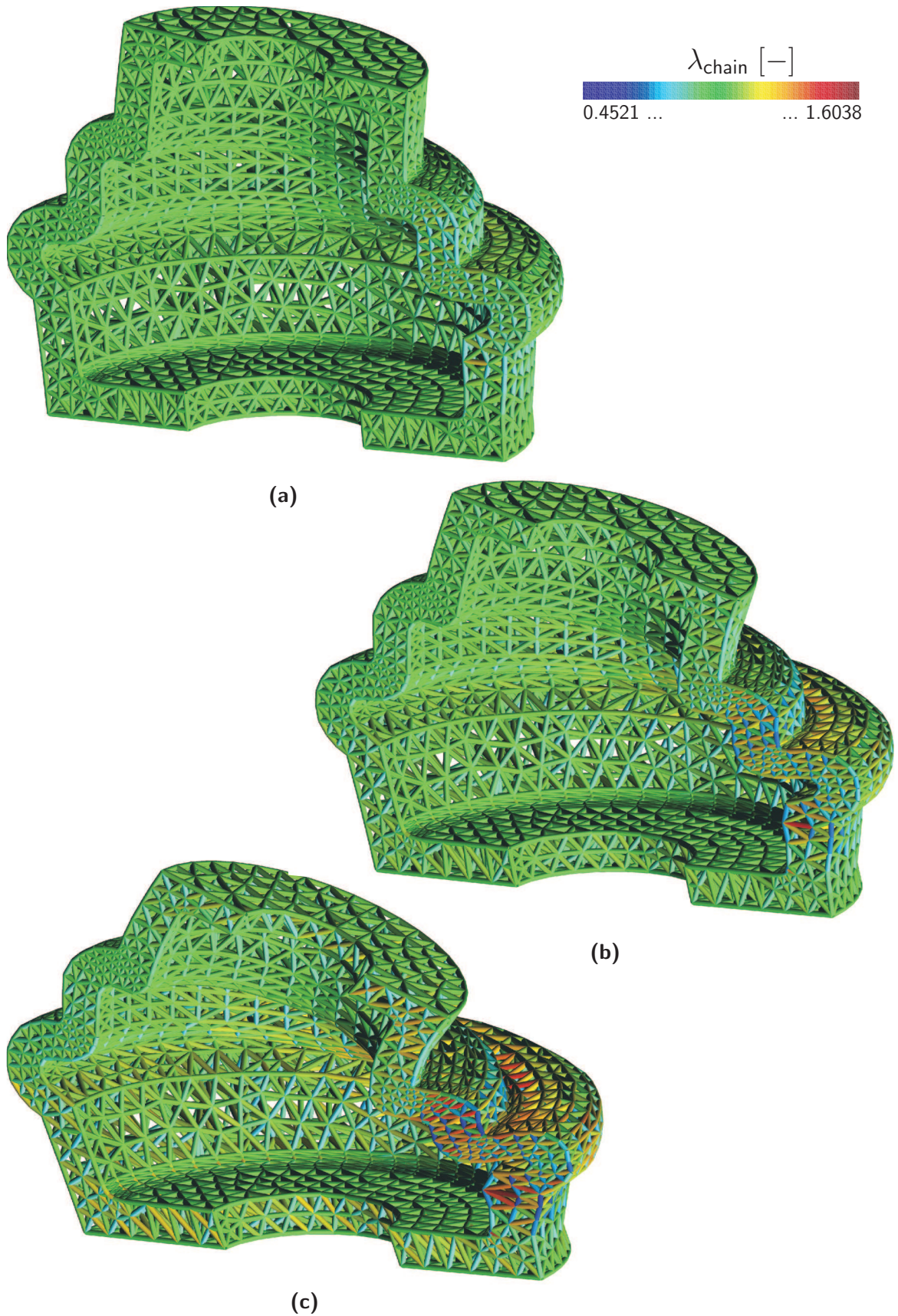


Abbildung 5.45. Schutzdichtung eines Gelenkes unter einer Kombination aus Druck- und Biegebeanspruchung, verformte Finite-Elemente-Netze: Verteilung der Stab-/Kettenbündelstreckungen (a) 1/3 der maximalen Belastung, (b) 2/3 der maximalen Belastung und (c) maximale Belastung

5.4.2 Simulation einer Lagerbuchse

Ein weiteres Einsatzfeld von Elastomeren sind so genannte Lagerbuchsen¹⁷. Lagerbuchsen dienen der Lagerung von Wellen oder Achsen. Dabei ist der Anspruch an das Materialverhalten ein vollkommen anderer als bei Schutzdichtungen. Das Material der Schutzdichtungen ist, wie zuvor angesprochen, sehr weich. Bei Lagerbuchsen wird das Material durch hohe Belastungen beansprucht, so dass das Materialverhalten wesentlich steifer sein muss, auch wenn es im Vergleich zu beispielsweise Stahl immer noch sehr weich ist. In Abbildung 5.46 (a) ist eine Lagerbuchse dargestellt.

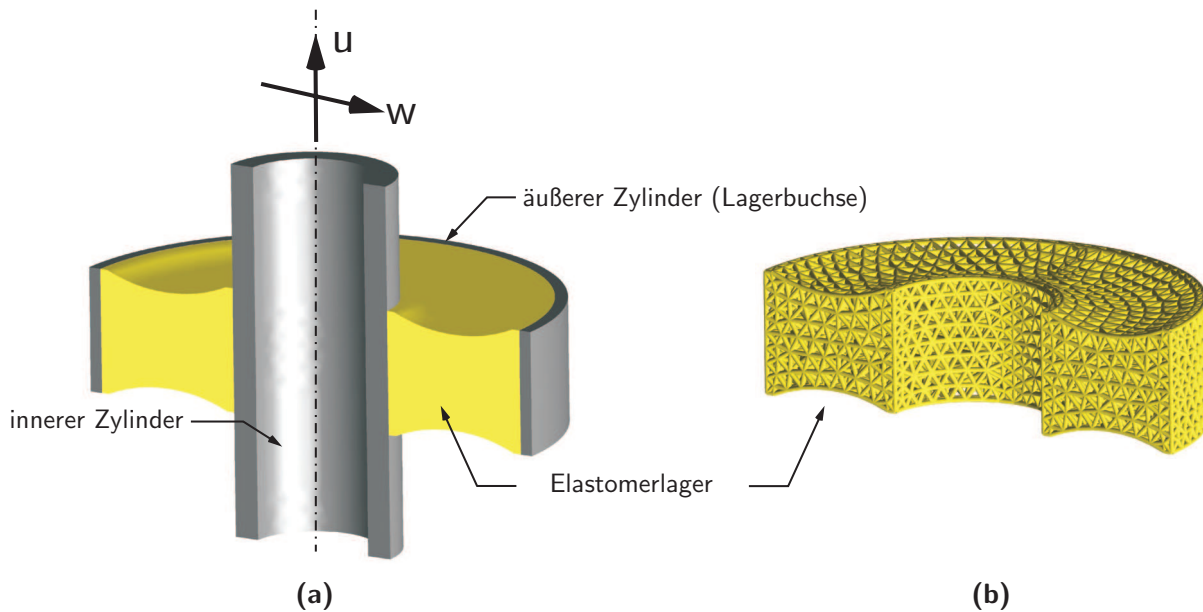


Abbildung 5.46. Lagerbuchse, Geometrie und Randbedingungen: (a) Darstellung einer Systemhälfte (grau: Stahlbauteile, gelb: Elastomerbauteil) und (b) Darstellung des vernetzten Elastomerbauteils

Das angesprochene Lager besteht im Wesentlichen aus einem inneren und äußeren Stahlzylinder (grau), die durch ein Elastomerlager (gelb) verbunden werden. Dabei wird wiederum davon ausgegangen, dass zwischen den Zylindern und dem Elastomerbauteil kraftschlüssige Verbindungen vorliegen. Im Allgemeinen wird diese Art von Lagern durch eine Verschiebung u in Richtung des Innenzylinders und einer Verschiebung w senkrecht dazu belastet (vgl. Abbildung 5.46 (a)).

Abbildung 5.46 (b) zeigt das hier verwendete Finite-Elemente-Netz. Die Randbedingungen werden so gewählt, dass der äußere Zylinder unverschieblich gelagert ist und der innere Zylinder durch die Verschiebungen u und w belastet wird. Tabelle 5.15 zeigt die verwendeten Materialparameter.

$f_{\text{chain}} = N/N_{\text{truss}} [-]$	$1.309 \cdot 10^{20}$	$n [-]$	9	$k [\text{Nmm/K}]$	$1.380662 \cdot 10^{-20}$
TA [-]	6	$\gamma [-]$	1	$\Theta [\text{K}]$	273
$K [\text{N/mm}^2]$	10^5	$N [\text{mm}^{-3}]$	$3.688 \cdot 10^{18}$		

Tabelle 5.15. Verwendete Parameter

¹⁷engl.: rubber bush

In Abbildung 5.47 sind die verformten Finite-Elemente-Netze dargestellt. Wie man erkennen kann, wird das System in erster Linie durch große Zugbeanspruchung, bedingt durch die hohe Verschiebung in Richtung der Längsachse, beansprucht. Die dazugehörigen Verteilungen der Stabkräfte zeigen, dass die Stäbe, die in Tangentialrichtung zur Verformung liegen, die höchsten Kräfte aufweisen. Auch hier sind die Stäbe senkrecht zur Tangentialrichtung kaum oder gar nicht belastet. Wie auch schon bei den Beispielen zuvor (vgl. Kapitel 5.4.1) sind die Streckungen in den einzelnen Stäben bei allen drei Laststufen relativ homogen verteilt, siehe Abbildung 5.48.

Zusammenfassend kann man an dieser Stelle sagen, dass es mit dem hier vorgestellten Ansatz sehr gut möglich ist, komplexe Strukturen zu simulieren. Dabei ist dies ein wesentlicher Punkt dieser Arbeit, da die Anwendbarkeit dieses Modells nicht nur auf die Simulation von akademischen Beispielen beschränkt sein soll.

Bemerkung 5.2. Wie schon in Kapitel 4.1, Seite 41 angesprochen, bestehen die hier dargestellten Strukturen aus in geeigneter Weise diskretisierten Einheitszellen. Um eine Geometrie, so wie sie in dieser Arbeit vorliegt, zu diskretisieren, wurden zwei unterschiedliche Methoden verwendet. Die erste Methode basiert darauf, dass in einem begrenzten Raum, beispielsweise einem Kubus, eine bestimmte Anzahl von Knoten *willkürlich* verteilt wird. Dabei kann der Abstand der Knotenpunkte untereinander bestimmten Restriktionen unterliegen. In einem weiteren Schritt werden nun immer vier Knoten so miteinander verbunden, dass diese die Form (Tetraeder) einer Einheitszelle aufweisen. Auf diese Weise entsteht ein dreidimensionales Tetraedernetz. Der Vorteil dieses Vorgehens liegt darin begründet, dass man beispielsweise, wie schon zuvor angesprochen, die Knotenabstände steuern kann und somit den Kettenendenabstand kontrollieren kann, siehe beispielsweise Abbildung 5.6. Eine andere Möglichkeit ist die gezielte Beeinflussung von Stabelementanordnungen im Sinne einer inhomogenen Verteilung der Stabelemente (vgl. Abbildung 5.18). Es ist somit möglich, komplexe Kettenabstandsverteilungen zu erzeugen.

Die zweite Methode zur Vernetzung von zu simulierenden Strukturen ist die unkompliziertere, da sie im Wesentlichen auf Netzen basiert, die mit nahezu jedem Vernetzer eines Finite-Elemente-Programms erzeugt werden können. Dabei wird ein Finite-Element-Netz aus Tetraederelementen erzeugt und letztlich auf jede Kante eines der Elemente ein Stabelement gelegt. Der Nachteil dieser Methode ist, dass kaum Einfluss auf die entstehenden Kettenendenverteilungen genommen werden kann. Der demgegenüber stehende Vorteil ist, dass die Netze relativ einfach erzeugt werden können. Es ist sogar möglich, schon bestehenden Netze durch geeignetes Hinzufügen der Stabelemente zu erweitern und somit die in dieser Arbeit vorgestellte Methode zu benutzen. Ein Beispiel für so erstellte Netze sind die in diesem Kapitel gezeigten Anwendungsbeispiele. ■

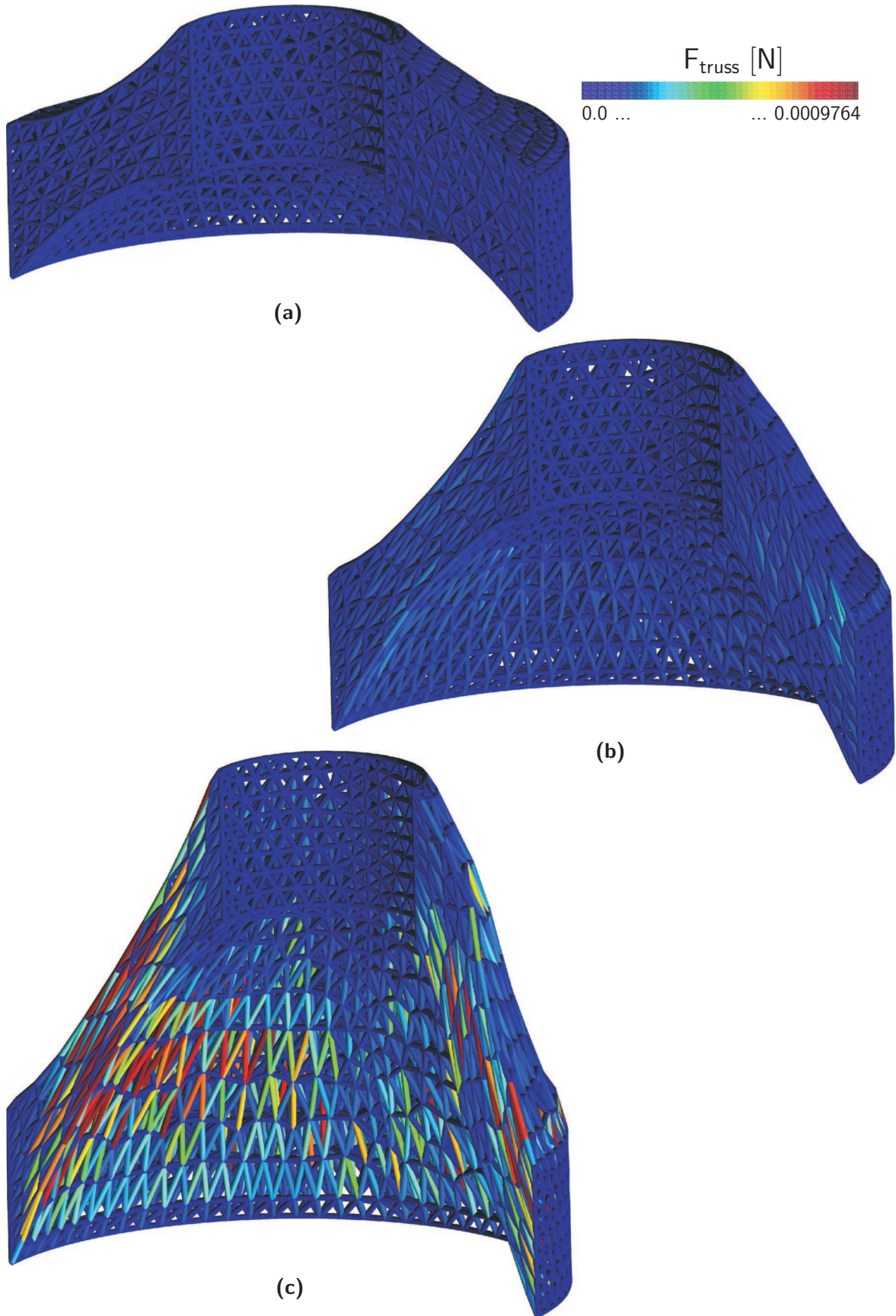


Abbildung 5.47. Darstellung einer Lagerbuchse, verformte Finite-Elemente-Netze: Verteilung der Stab-/Kettenbündelkräfte (a) 1/3 der maximalen Belastung, (b) 2/3 der maximalen Belastung und (c) maximale Belastung

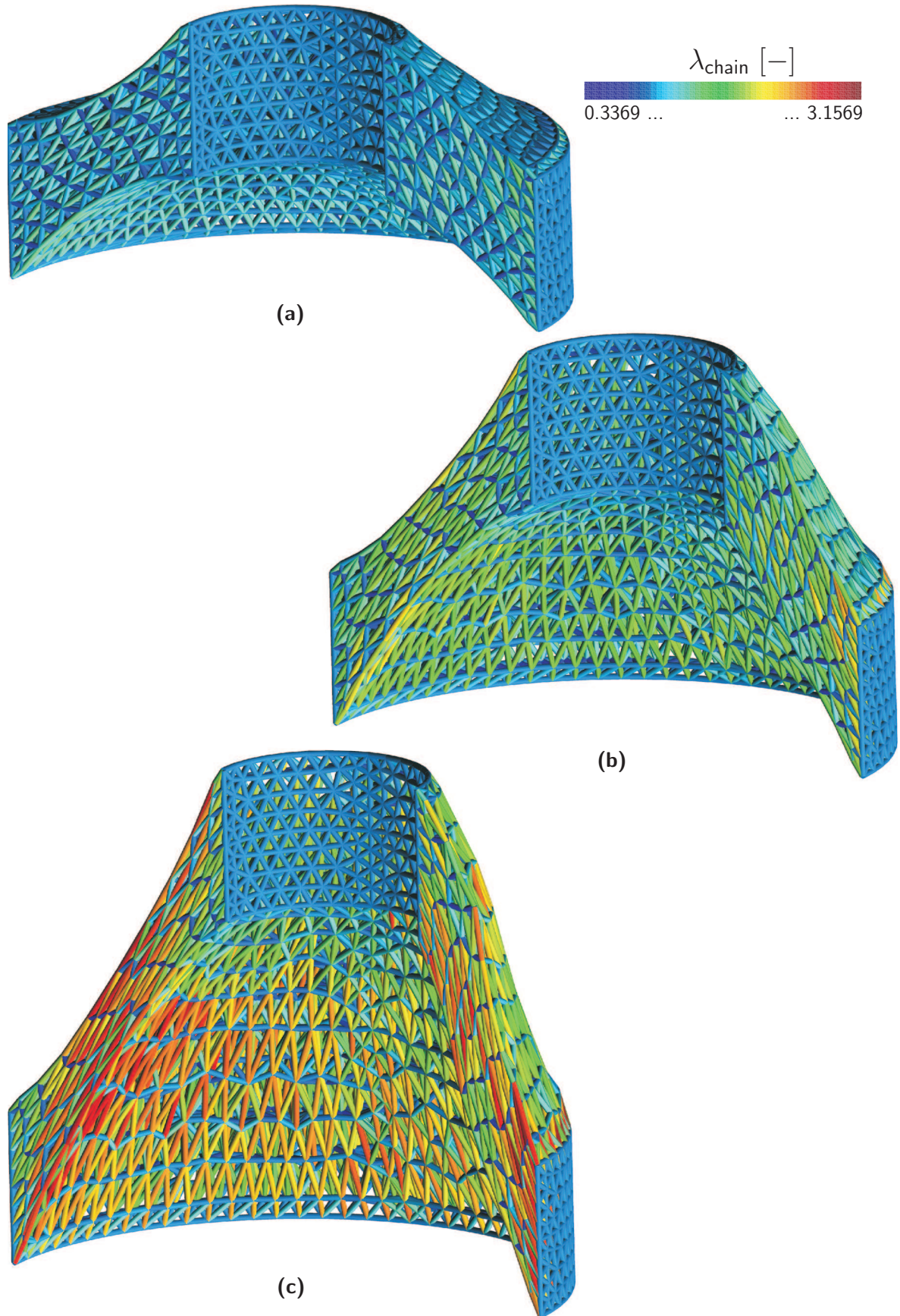


Abbildung 5.48. Darstellung einer Lagerbuchse, verformte Finite-Elemente-Netze: Verteilung der Stab-/Kettenbündelstreckungen (a) 1/3 der maximalen Belastung, (b) 2/3 der maximalen Belastung und (c) maximale Belastung

Gefüllte Polymere

In diesem Kapitel soll der Einfluss von partikelförmigen Füllstoffen, die in polymeres Matrixmaterial gegeben werden, untersucht werden. Dabei wird die in Kapitel 4 dargestellte Methode benutzt und erweitert. Ältere Untersuchungen wie beispielsweise von SMALLWOOD 1944, MULLINS & TOBIN 1957, MULLINS & TOBIN 1965, KRAUS ET AL. 1966, RIGBI 1982 und MEINECKE & TAFTAF 1988 sowie neuere, teils weiterführende experimentelle Untersuchungen von AHMADI & MUHR 1997, WANG 1998, BERGSTRÖM & BOYCE 1999, BUSFIELD ET AL. 2001, GENT ET AL. 2003 und HARTMANN ET AL. 2003 zeigen, dass das Hinzufügen von schon geringen Mengen von Füllstoffen in eine Polymermatrix große Einflüsse auf das makromechanische Verhalten haben kann. Diese Einflüsse lassen sich wie folgt zusammenfassen. So führt die Hinzugabe von Füllstoffen zur

- Erhöhung der Materialsteifigkeit,
- zu verstärktem Auftreten von Softening-Effekten (Mullins-Effekt) sowie
- zur Änderung der geschwindigkeitsabhängigen Aspekte des Materials (Hysteresis, Spannungsrelaxation).

Während alle diese Materialverhaltensänderungen durch Experimente und Beobachtungen am *makroskopischen* Material validiert sind, ist man sich bis heute über die Ursachen, die auf *mikroskopischer* Ebene basieren, nicht einig. So geht man beispielsweise davon aus, dass die Steifigkeitserhöhung gefüllter Polymere zum einen auf der Tatsache beruht, dass der Füllstoff im Vergleich zum Matrixmaterial eine wesentlich höhere Steifigkeit aufweist. Zum anderen basiert die erhöhte Steifigkeit des Gemisches auf dem steigenden Vernetzungsgrad, besonders an den Grenzflächen zwischen Füllstoff und Matrixmaterial, siehe BUECHE 1960 und BUECHE 1961. KRAUS 1978 führt die Steifigkeitserhöhung zusätzlich noch auf die reduzierte Mobilität der einzelnen Ketten und Füllpartikel zurück.

Da Softening-Effekte, wie der Mullins-Effekt, in gefüllten *sowie* ungefüllten Polymermaterialien auftreten (wenngleich der Einfluss bei gefüllten Polymeren sehr viel größer ist), siehe HARWOOD ET AL. 1965, wird an dieser Stelle nicht auf das Thema eingegangen und auf Kapitel 7 verwiesen.

6.1 Charakterisierung partikelförmiger Füllstoffe und deren Einfluss auf die Netzwerkstruktur

Im Folgenden sollen kurz die partikelförmigen Füllstoffe, mit denen das Matrixmaterial angereichert wird, beschrieben werden. Dabei wird in dieser Arbeit nur auf Rußpartikel als Füllstoff eingegangen. Grundsätzlich gibt es aber eine Vielzahl partikelförmiger Füllmaterialien, die alle unterschiedliche materielle sowie geometrische Eigenschaften besitzen und damit das Polymergemisch in unterschiedlicher Weise beeinflussen.

Partikelförmige Ruße werden in der Industrie häufig zur Verstärkung polymerer Materialien benutzt. Im Allgemeinen verbessern sie die mechanischen und physikalischen Grundeigenschaften des ungefüllten Materials.

Ruß ist ein synthetisch hergestelltes Nebenprodukt der petrochemischen Industrie, das durch Pyrolyse¹ und unvollständige Verbrennung organischer Substanzen, siehe DONNET 1976, entsteht. Rußpartikel bestehen aus kleinen elementaren Einheiten, die üblicherweise zu Aggregaten vereinigt sind. Die Gestalt eines Partikels hat näherungsweise die Form einer Kugel (vgl. HALL 1948). Die Form der Aggregate entwickelt sich während der Herstellung. Je mehr diese Strukturen einer Kugel ähneln, desto effizienter ist im Allgemeinen ihre Anordnung, das heißt, desto höher kann der Volumenanteil in einem Gemisch sein. Die Größe der Rußpartikeldurchmesser liegt im Bereich von 10 – 500 nm.

Kurz nachdem Ruß im letzten Jahrhundert als Füllstoff für polymere Materialien entdeckt worden ist, wurde er zu einem der bedeutenden Zusatzstoffe, um die physikalischen Eigenschaften eines Gemisches zu beeinflussen, siehe auch KRAUS 1965. In den letzten 50 Jahren wurde eine große Anzahl von wissenschaftlichen Beiträgen zur Erforschung der Einflüsse von Ruß in Polymermaterialien veröffentlicht. Dabei ist man sich weitestgehend einig, dass eine Verstärkung von Polymeren durch unterschiedliche Parameter entscheidend beeinflusst wird.

Die Größe und Form der Partikel, sowie deren Verteilung innerhalb des Matrixmaterials, haben entscheidende Auswirkungen auf das Materialverhalten des Gemisches, siehe DONNET 1976 und KRAUS 1978. Ein weiterer wichtiger Faktor ist der Grad der unregelmäßigen Verteilung der Aggregatstrukturen und deren während der Herstellung entstandenen Verzweigungen.

Unter chemischen Gesichtspunkten ist die Aktivität, im Sinne der chemischen Reaktionsfähigkeit mit anderen chemischen Gruppen, bezeichnet als *chemische Kapazität*, an der Partikelober- oder Partikelgrenzfläche sehr bedeutend. Diese chemische Kapazität ist von der Oberflächenenergie des Partikels abhängig und beeinflusst somit indirekt das mechanische Verhalten des gefüllten Materials.

An den Grenzflächen, an denen die Füllpartikel und das Matrixmaterial miteinander in Kontakt kommen, finden unterschiedliche Interaktionen statt. Eine detaillierte Beschreibung dieser Mechanismen sowie chemischer Reaktionen würde an dieser Stelle zu weit führen. Detailliertere Beschreibungen sind in MEDALIA 1970, DONNET ET AL.

¹Als Pyrolyse bezeichnet man die Zersetzung von festen oder flüssigen Stoffen bei hohen Temperaturen unter Sauerstoffausschluss.

1973, BAN ET AL. 1974, DANNENBERG 1986, FUKAHORI ET AL. 1996 und FUKAHORI 2003 zu finden.

Alle im obigen Text beschriebenen Parameter und Mechanismen spielen eine wichtige Rolle im Zusammenspiel zwischen dem Füllstoff und dem Matrixmaterial. Auf Grund der Komplexität dieser Vorgänge ist es nahezu unmöglich, ein Konzept zu entwickeln, das *alle* diese Eigenschaften berücksichtigt. Darum ist man auf vereinfachende Annahmen angewiesen, siehe Kapitel 6.3.1.

6.2 Modelle zur Beschreibung gefüllter Netzwerke

Um das Materialverhalten von Netzwerken, die mit Rußpartikeln gefüllt sind, zu beschreiben, bedarf es Materialmodelle, die neben der Simulation des Matrixmaterials, wie in Anhang B gezeigt, auch die Hinzugabe der Füllstoffe in geeigneter Weise berücksichtigen. In diesem Kapitel wird ein Überblick über solche Modelle gegeben.

6.2.1 Modelle zur Simulation partikelgefüllter Netzwerke unter Berücksichtigung kleiner Verformungen

Wie schon in den ersten Kapiteln dargestellt wurde, ist das Materialverhalten von Polymeren, unabhängig davon ob sie gefüllt oder ungefüllt sind, hochgradig nichtlinear. In diesem Fall ist es unmöglich, einen konstanten Elastizitätsmodul für ein solches Material anzugeben. Geht man aber davon aus, dass die Verformungen hinreichend klein sind, so ist es möglich, das Materialverhalten mit hinreichender Genauigkeit durch einen konstanten Elastizitätsmodul anzugeben.

Um den mechanischen Einfluss von Füllstoffen in Polymeren in geeigneter Weise bewerten zu können, wird oft der Elastizitätsmodul in Abhängigkeit von dem Volumenanteil der Füllstoffe v_f dargestellt. Abbildung 6.1 zeigt einige aus der Literatur entnommene experimentelle Materialantworten gefüllter Elastomere. Es ist zu erkennen, dass in den meisten Fällen die Abhängigkeit zwischen dem normierten Elastizitätsmodul und dem Volumenanteil der Füllstoffe nichtlinear ist. Weiterhin ist die Darstellung ein Indikator für den Grad des Einflusses eines Füllstofftypes auf den normierten Elastizitätsmodul. Basierend auf diesen Beobachtungen wurden in früherer Zeit einige Modelle entwickelt, die meist auf der Modifikation des Elastizitätsmoduls basieren.

Das Viskositätsgesetz von EINSTEIN 1906, 1911 bildet die Entwicklungsgrundlage von Modellen zur Simulation von gefüllten Polymeren. Dabei behandelt diese Theorie die Veränderungen der Viskosität, wenn kugelförmige Partikel in eine inkompressible Flüssigkeit gegeben werden. Das Ergebnis kann durch

$$\eta = \eta_0(1 + 2.5 v_f) \quad (6.1)$$

ausgedrückt werden. In Gleichung (6.1) beschreiben η und η_0 die Viskositäten und v_f den Volumenanteil der Füllstoffe. Analog zur Viskosität kann die oben dargestellte Gleichung auch für andere physikalische Eigenschaften verwendet werden, wie beispielsweise dem Elastizitätsmodul (vgl. SMALLWOOD 1944)

$$E = E_m(1 + 2.5 v_f). \quad (6.2)$$

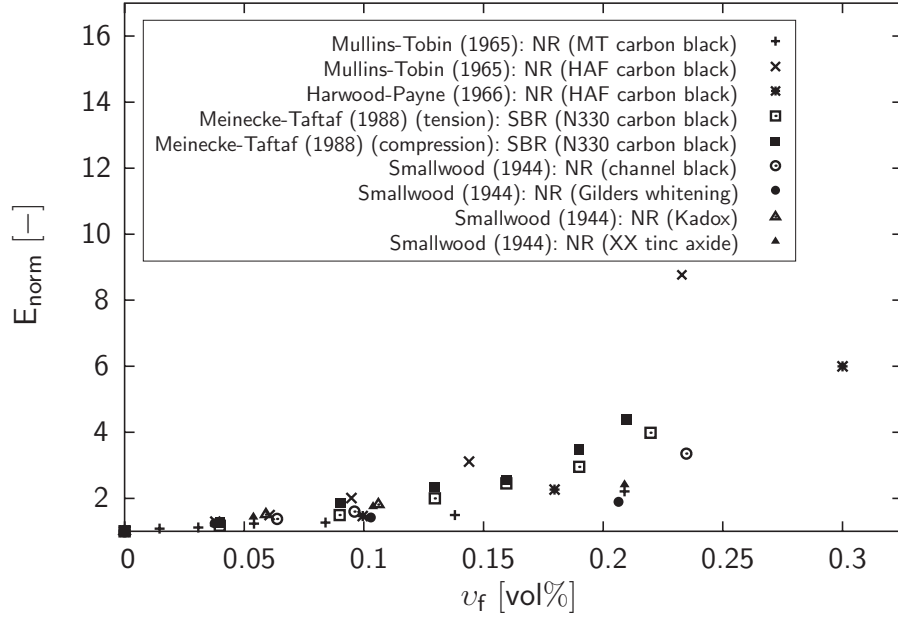


Abbildung 6.1. Darstellung des normierten Elastizitätsmoduls $E_{\text{norm}} = E/E_m$ (E = Elastizitätsmodul des gefüllten Materials, E_m = Elastizitätsmodul des Matrixmaterials) in Abhängigkeit von dem Volumenanteil v_f der Füllstoffe

Hier, wie auch bei den folgenden Modellen, wird der Elastizitätsmodul des gefüllten Materials durch E und der des Matrixmaterials durch E_m beschrieben. Basierend auf dem Ansatz in Gleichung (6.2) wurden weitere Modelle entwickelt, die sich durch zusätzliche Terme auszeichnen, welche die gegenseitigen Interaktionen der kugelförmigen Füllstoffe, besonders bei höheren Konzentrationen, berücksichtigen sollen. Eines der vielleicht am meisten zitierten Modelle ist das Guth-Gold-Modell von GUTH & GOLD 1938 und GUTH 1945

$$E = E_m(1 + 2.5 v_f + 14.1 v_f^2). \quad (6.3)$$

Später wurde gezeigt, dass Gleichung (6.3) für Elastomere mit hohen Füllstoffvolumenanteilen nicht anwendbar ist, da sie den Elastizitätsmodul des gefüllten Materials unterschätzt. Dieser Effekt wurde auf unterschiedliche Weise erklärt. Eine Theorie versucht den Effekt damit zu begründen, dass sich einzelne Partikel miteinander zu so genannten Cluster verbinden, siehe PAYNE 1962, PAYNE 1965, VOET & COOK 1968 und PAYNE & WHITTAKER 1971. Ein anderer Ansatz basiert auf der Annahme, dass sich um das einzelne Partikel eine Gelschicht bildet, die wiederum von einer Polymerschicht eingeschlossen ist, siehe BRENNAN ET AL. 1964, SMIT 1968, MEDALIA 1970, PLISKIN & TOKITA 1972 und KRAUS 1978.

Im Laufe der Zeit wurden verschiedene Modelle, ähnlich dem Guth-Gold-Modell, entwickelt mit der Besonderheit, dass unterschiedliche Koeffizienten oder ganze Terme hinzugefügt wurden, siehe GUTH & SIMHA 1936, SIMHA 1940, DE BRUIJN 1942, VAND 1948 oder SIMHA 1949. Basierend auf Einsteins Theorie entwickelte MOONEY 1951 ein Modell, in dem der Einfluss von Interaktionen zwischen den Partikeln in Form eines Verdrängungsfaktors k eingeht

$$E = E_m e^{\left[\frac{2.5 v_f}{1 - k v_f} \right]}. \quad (6.4)$$

Der in (6.4) dargestellte Verdrängungsfaktor k ist mittels Experimenten zu bestimmen.

Von LEIGHTON & ACRIVOS 1986 wurde ein Modell zur Berechnung der relativen Viskosität von Suspensionen von gleicher Konzentration entwickelt, siehe auch ACRIVOS ET AL. 1994, das, wenn es auf Festkörper angewendet wird, wie folgt dargestellt werden kann

$$E = E_m \left[1 + \frac{1.5 v_f}{1 - v_f/0.58} \right]^2. \quad (6.5)$$

Die bis zu diesem Punkt dargestellten Modelle unterliegen der Einschränkung, dass sie nur für kugelförmige Partikel anwendbar sind. Aufbauend auf dem Ansatz von Guth und Gold (GUTH & GOLD 1938) wurde von GUTH 1945 ein Modell entwickelt, das auch stabförmige Partikel berücksichtigt

$$E = E_m(1 + 0.67 f_f v_f + 1.62 f_f^2 v_f^2). \quad (6.6)$$

In Gleichung (6.6) wird f_f als ein Formfaktor definiert und beschreibt das Verhältnis der Länge zur Breite der Partikel. Ein typischer Wert für diesen Formfaktor liegt nach GUTH 1945 im Bereich zwischen 4 und 10. In erster Linie wird dabei das Ansteigen des Elastizitätsmoduls durch hohe Werte des Formfaktors, basierend auf dem quadratischen Term in (6.6), beeinflusst. Dies wird besonders deutlich, wenn man das Guth-Modell mit dem klassischen Guth-Gold-Modell vergleicht, siehe Abbildung 6.2.

Ein weiteres Modell von BUDIANSKY 1965 basiert auf der Annahme, dass die einzelnen Partikel starr und inkompressibel sind, dies führt letztlich zu

$$E = \frac{E_m}{1 - 2.5 v_f}. \quad (6.7)$$

Auch das Modell von PONTE CASTAÑEDA 1989

$$E = \frac{E_m}{1 - 3.0 v_f}, \quad (6.8)$$

das dem Budiansky Modell sehr ähnlich ist, basiert auf der Forderung, dass die Partikel starr sind. Jedoch führt dieses Modell bei Volumenanteilen größer als 25% zu starken Abweichungen im Vergleich zu den anderen dargestellten Modellen (vgl. Abbildung 6.2).

Basierend auf der Annahme starrer Partikel in einem Neo-Hooke-Matrixmaterial, entwickelten GOVINDJEE & SIMO 1991 folgendes Modell

$$E = E_m \frac{1 - v_f/2}{1 - v_f}. \quad (6.9)$$

Einige Modelle gründen auf der Tatsache, dass sie, zusätzlich zu dem Elastizitätsmodul des Matrixmaterials und dem Volumenanteil von Füllstoffen, noch von dem Elastizitätsmodul des Füllstoffmaterials abhängen. Eines der ältesten Modelle dieser Art ist das bekannte Modell von VOIGT 1889 für linear-elastisches, isotropes Material

$$E = v_f E_f + (1 - v_f) E_m. \quad (6.10)$$

In dieser Gleichung beschreibt E_f den Elastizitätsmodul des Füllstoffes. Dieses Modell ist unabhängig von der Kompressibilität bzw. Inkompressibilität des Füllmaterials. Im Gegensatz dazu fordern andere Modelle, wie beispielsweise das Hashin-Shtrikman-Modell,

HASHIN & SHTRIKMAN 1963 und HASHIN 1983, oder das Reuss-Modell, REUSS 1929, auf die an dieser Stelle weiter nicht eingegangen wird, die Inkompressibilität der Füllstoffe.

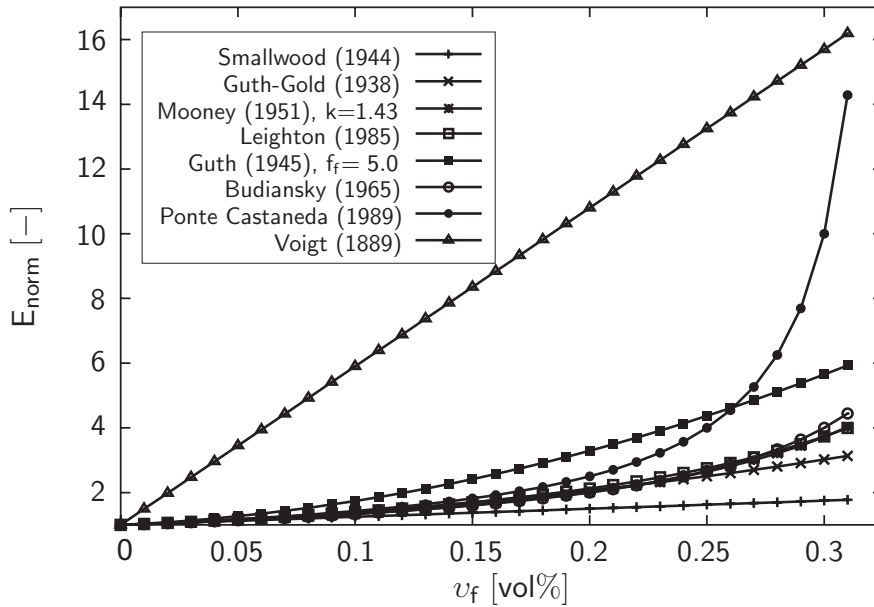


Abbildung 6.2. Darstellung des normierten Elastizitätsmoduls $E_{\text{norm}} = E/E_m$ in Abhängigkeit von dem Volumenanteil der Füllstoffe ($E_f/E_m = 50$)

In Abbildung 6.2 sind alle oben beschriebenen Modelle, in Anlehnung an Abbildung 6.1, in Form des normierten Elastizitätsmoduls in Abhängigkeit vom Volumenanteil des Füllstoffes dargestellt. Je nach Art und Komplexität des jeweiligen Modells ist es möglich, das Materialverhalten des jeweiligen Materials recht gut wiederzugeben, wenngleich hier noch einmal betont wird, dass es sich bei diesen Modellen um solche handelt, die nur für kleine Verformungen geeignet sind. Im folgenden Kapitel werden Modelle für große Verformungen dargestellt und diskutiert.

6.2.2 Modelle zur Simulation partikelgefüllter Netzwerke unter Berücksichtigung großer Verformungen

Ein erheblicher Nachteil der zuvor dargestellten Modelle ist, dass sie nur für moderate Verformungen hinreichend genaue Ergebnisse liefern. Da gerade polymere Materialien in den meisten Fällen großen Verformungen unterworfen werden, sollen im Folgenden einige Modelle dargestellt werden, die in der Lage sind, dieses Verhalten wiederzugeben. Dabei hält sich die Anzahl dieser Modelle in einem überschaubaren Rahmen.

Einer der frühesten Ansätze stammt von MULLINS & TOBIN 1965. Sie führten eine erweiterte Notation für die Streckung ein. Im Falle eines uniaxialen Deformationszustandes führt das zu

$$\Lambda = 1 + X(\lambda - 1). \quad (6.11)$$

Dabei beschreibt λ die Streckung in Axialrichtung, und X ist eine Konstante, die abhängig von dem Volumenanteil der Füllstoffe ist. Im Falle des Guth-Gold-Modells kann die Konstante zu $X = 1 + 2.5 v_f + 14.1 v_f^2$ angegeben werden und beim Guth-Modell zu

$X = 1 + 0.67 f_f v_f + 14.1 f_f^2 v_f^2$. Nach MULLINS & TOBIN 1965 erhält man letztendlich die Spannungs-Streckungs-Beziehung für ein mit Partikeln gefülltes Elastomer in Form von

$$\sigma = \mu(\Lambda^2 - \frac{1}{\Lambda}). \quad (6.12)$$

In diesem Fall wird das Matrixmaterial durch das Neo-Hooke-Modell (vgl. Anhang B.2.1) beschrieben.

In einem Modell, entwickelt von GOVINDJEE & SIMO 1991 und GOVINDJEE 1997, ist die Möglichkeit zur Berücksichtigung von großen Verformung gefüllter Materialien durch Einführung des durchschnittlichen Deformationsgradienten

$$\mathbf{F}_m = \frac{(\mathbf{F} - v_f \mathbf{R})}{1 - v_f} \quad (6.13)$$

in den Ausdruck für die Verzerrungsenergiefunktion des Matrixmaterials gegeben. In Gleichung (6.13) beschreibt $\mathbf{R}$ den Rotationstensor von $\mathbf{F}$, dem Deformationsgradienten (vgl. Abschnitt A.1.1).

Ein aktuellerer Ansatz stammt von BERGSTRÖM & BOYCE 1999. Dieser Ansatz basiert auf der Modifikation der ersten Invariante $I_1 = (\lambda_1^2 + \lambda_2^2 + \lambda_3^2)$, die als ein skalarer Durchschnittswert der quadratischen Gesamtstreckung angesehen werden kann. Der Vorteil dieses Modells liegt darin begründet, dass dieser Ansatz auf alle hyperelastischen Modelle anwendbar ist, die auf der ersten Invariante basieren. So ergibt sich beispielsweise für ein partikelgefülltes Neo-Hooke-Matrixmaterial folgende Verzerrungsenergiefunktion

$$W = \frac{\mu_m}{2} [I_{1m} - 3]. \quad (6.14)$$

In (6.14) beschreibt μ_m den Schubmodul des Matrixmaterials und I_{1m} die erweiterte erste Invariante, die zu

$$I_{1m} = X(I_1 - 3) + 3 \quad (6.15)$$

angegeben werden kann. In Gleichung (6.15) definiert I_1 die erste Invariante und X den so genannten Erweiterungsfaktor. Die genaue Form von X ist nicht eindeutig und kann physikalisch nicht hinreichend genau begründet werden (vgl. BERGSTRÖM & BOYCE 1999). Die Autoren verwenden in Anlehnung an die Erweiterungen von MULLINS & TOBIN 1965 folgende Beziehung

$$X = 1 + a v_f + b v_f^2. \quad (6.16)$$

In dieser Gleichung beschreibt v_f wiederum den Volumenanteil der Füllstoffe, a und b sind zwei Materialparameter. Unter Berücksichtigung der Arbeiten von EINSTEIN 1906, 1911 und SMALLWOOD 1944 wird $a = 3.5$ gewählt. Der Parameter b dagegen wird auf Grund der Ergebnisse von GUTH & GOLD 1938 und GUTH 1945 für Naturkautschuk zu 25 und für Chloroprenkautschuk zu 34 angesetzt.

6.3 Grundgedanke und Umsetzung des erweiterten Modells

In Anlehnung an das im Kapitel 4 vorgestellte Modell zur Berechnung ungefüllter Polymermaterialien soll nun dieses Modell erweitert werden, um damit zusätzlich gefüllte Materialien simulieren zu können.

6.3.1 Modell zur Beschreibung gefüllter Materialien

Wie zuvor beschrieben, bestehen partikelgefüllte Polymere zum einen aus der Polymermatrix. Diese Polymermatrix wird, wie auch schon im ungefüllten Modell, durch so genannte Einheitszellen (vgl. Abbildung 4.1) abgebildet. Zum anderen bestehen gefüllte Polymere aus partikelförmigen Füllstoffen, die in die Polymermatrix eingelagert sind. Dies ist schematisch in Abbildung 6.3 dargestellt. Diese einzelnen Füllpartikel werden in dem hier er-

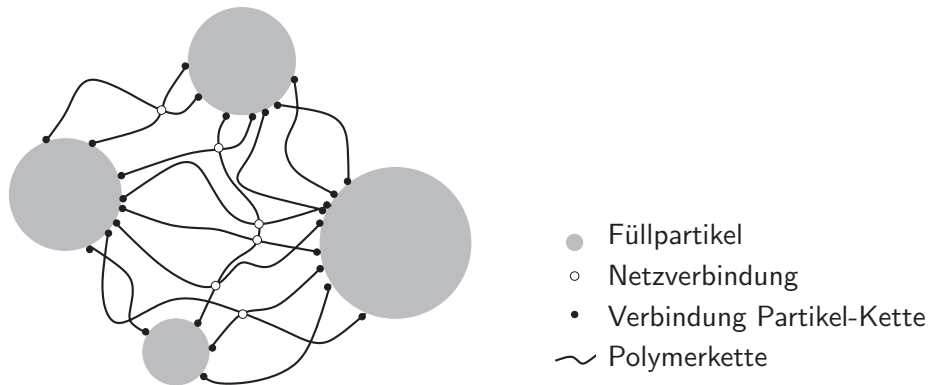


Abbildung 6.3. Schematische Darstellung eines mit Partikeln gefüllten Netzwerkes

weiterten BR-Modell durch geometrisch nichtlineare Tetraederelemente dargestellt. Dabei sind diese Elemente willkürlich verteilt, mit der Restriktion, dass die Summe der Volumina dieser Elemente dem angestrebten Volumenanteil entspricht. Das Materialverhalten wird als linear-elastisch, abhängig von dem Elastizitätsmodul E_f sowie der Querkontraktionszahl ν_f , vorausgesetzt. In Abbildung 6.4 ist ein solches Netz dargestellt. Abbildung (a) zeigt nur die Stabelemente und in (b) sind, auf Grund einer besseren Übersicht, nur die Tetraederelemente dargestellt, welche die Füllstoffpartikel charakterisieren. Wie schon in Kapitel 6.1 beschrieben wurde, ist das mikromechanische Materialverhalten gefüllter Polymere äußerst komplex. Da es aber dennoch möglich sein soll mit dem erweiterten Modell,

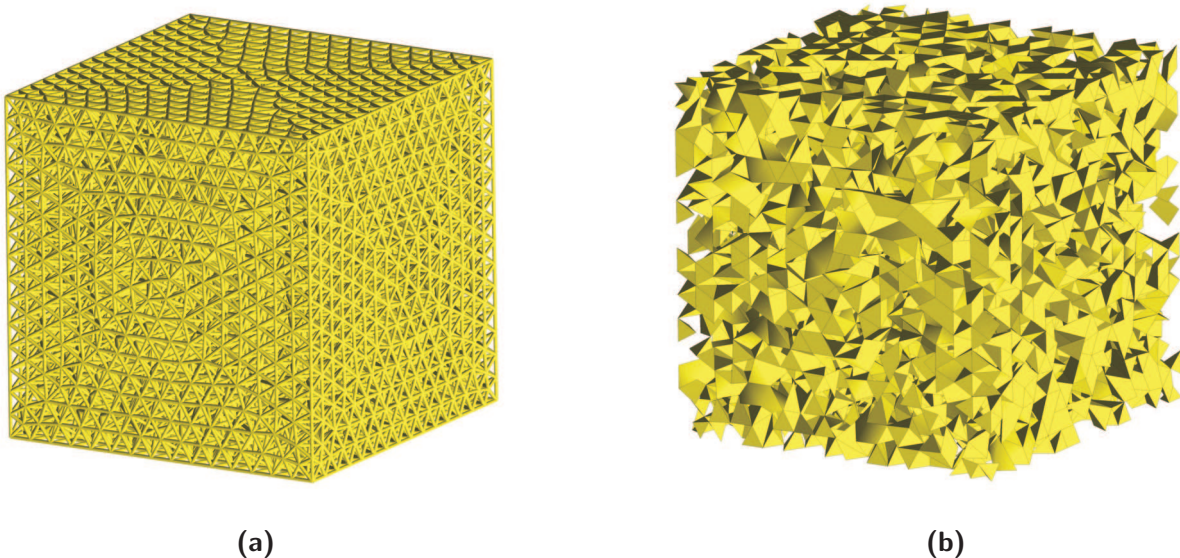


Abbildung 6.4. Typisches Finite-Elemente-Netz, $\nu_f = 0.25$: (a) nur Stabelemente (Matrixmaterial) und (b) nur Tetraederelemente (Füllpartikel)

gefüllte Polymere in hinreichend genauen Maße zu simulieren, sind einige Annahmen und Einschränkungen notwendig:

- (a) Es werden keine Interaktionen zwischen Polymer-Partikeln und Partikel-Partikeln berücksichtigt.
- (b) Die Form der in dem Modell verwendeten Partikel ist nicht identisch mit der Form eines realen Rußpartikels.

6.4 Numerische Simulationen: Das erweiterte Modell

In diesem Abschnitt werden einige Simulationen durchgeführt, um allgemeine Charakteristika gefüllter Polymernetze zu untersuchen. In einem weiteren Punkt wird der hier aufgezeigte Ansatz unter Zuhilfenahme anderer kontinuumsbasierter Materialmodelle validiert. In einem letzten Schritt wird aufgezeigt, dass sich auch mit diesem erweiterten Modell die Möglichkeit bietet, komplexe Strukturen zu simulieren.

6.4.1 Allgemeine Simulationen

In einem ersten Schritt soll zunächst der Einfluss des Volumenanteils der Füllpartikel v_f untersucht werden. Dazu werden einfache uniaxiale Zugversuche simuliert. Zur Durchführung dieser Berechnungen mit unterschiedlichen Volumenanteilen werden folgende, in Tabelle 6.1 dargestellte, Materialparameter benutzt.

(a)	$f_{\text{chain}} = N/N_{\text{truss}} [-]$	$2.384 \cdot 10^{16}$	$n [-]$	6.5	$k [\text{Nmm/K}]$	$1.380662 \cdot 10^{-20}$
	TA $[-]$	10	$\gamma [-]$	1	$\Theta [\text{K}]$	273
	$K [\text{N/mm}^2]$	10^4	$N [\text{mm}^{-3}]$	$1.858 \cdot 10^{20}$		
(b)	$E_f [\text{N/mm}^2]$	50.0	$\nu_f [-]$	0.3		

Tabelle 6.1. Verwendete Parameter ($N_{\text{truss}} = 7794 \text{ mm}^{-3}$): (a) Matrixmaterial und (b) Füllpartikel

In Abbildung 6.5 ist das Ergebnis der Berechnungen mit unterschiedlichen Volumenanteilen ($0 \leq v_f \leq 0.3$) dargestellt.

Es ist zu erkennen, dass ein Ansteigen des Volumenanteils der Füllpartikel zu einem Ansteigen der Materialsteifigkeit führt. Dieser Effekt ist aus der Literatur gut bekannt. Man geht davon aus, dass eine Zunahme der Füllpartikel im Allgemeinen zur so genannten Clusterbildung führt. Auf Grund dieser Zusammenschlüsse wird die Beweglichkeit der Ketten eingeschränkt, was letztendlich zu einer Versteifung des gesamten Gemisches führt. Zum anderen ist in Abbildung 6.5 abzulesen, dass das Materialverhalten mit Ansteigen von v_f die typische S-Kuvenform verliert. So zeigt der Kurvenverlauf für $v_f = 0.3$ (30vol% Füllstoffe) im Gegensatz zum ungefüllten Material einen nur sehr schwachen S-Kurvenverlauf.

In einem weiteren Schritt wird nun das Materialverhalten abhängig von $\omega_f = E_f/E_m$ untersucht. Dabei beschreibt ω_f die Relation zwischen dem Elastizitätsmodul der

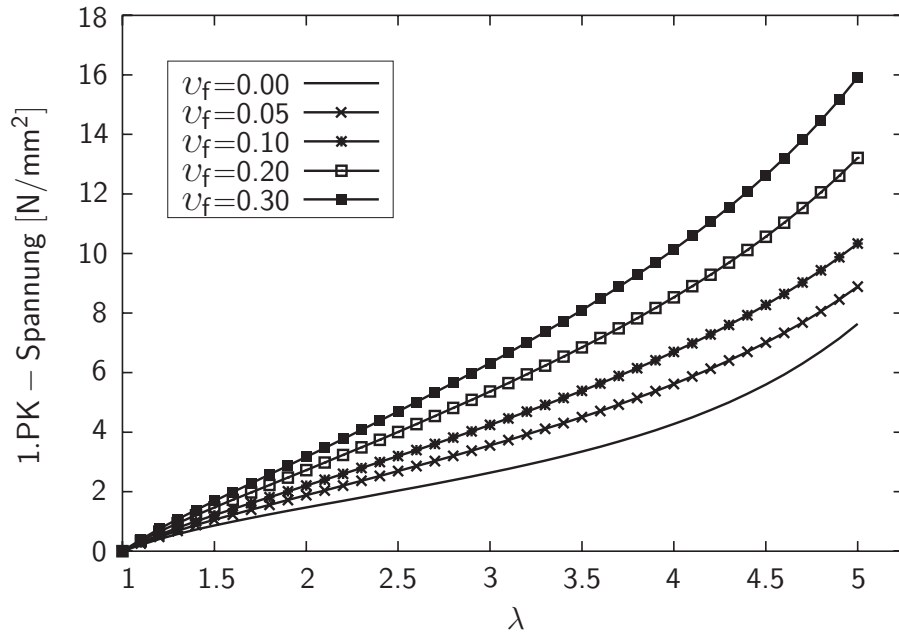


Abbildung 6.5. Finite-Elemente-Simulationen: Einfluss von v_f auf das makromechanische Materialverhalten gefüllter Netzwerke

Füllpartikel E_f und dem Elastizitätsmodul des Matrixmaterials E_m . Bei den durchgeführten Berechnungen wird das Materialverhalten der Matrix nicht verändert, nur der Elastizitätsmodul des Füllstoffes wird variiert. Die Materialparameter werden, bis auf den Elastizitätsmodul des Füllmaterials, wie in Tabelle 6.1 angegeben, gewählt. Der Volumenanteil der Füllpartikel beträgt $v_f = 0.05$. Wiederum werden uniaxiale Zugsimulationen durchgeführt, die zu den Ergebnissen in Abbildung 6.6 führen.

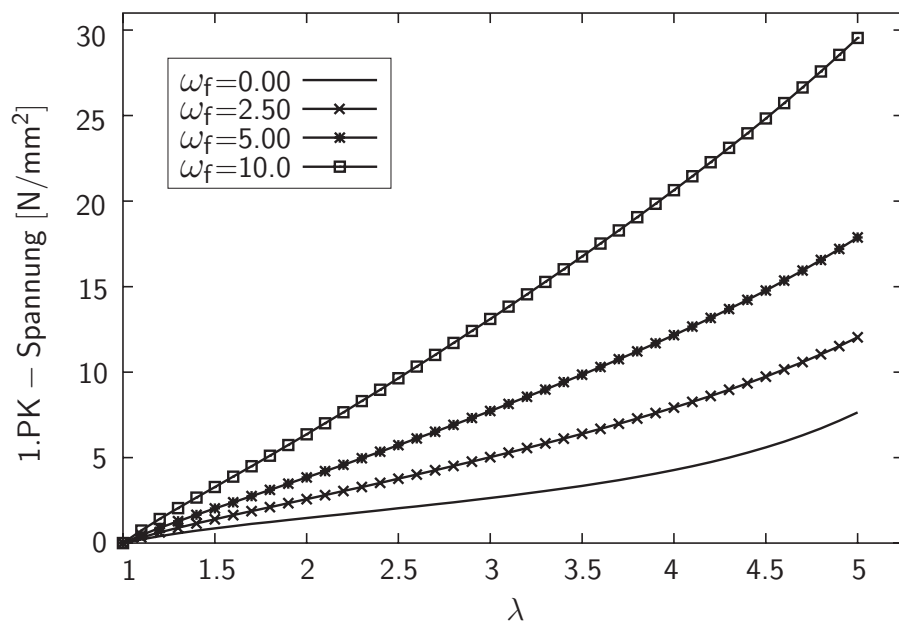


Abbildung 6.6. Finite-Elemente-Simulationen: Einfluss von ω_f auf das makromechanische Materialverhalten gefüllter Netzwerke ($v_f = 0.05$)

Auch in diesem Fall führt ein Ansteigen von ω_f zu einer Versteifung des Materialverhaltens. Dieses Phänomen scheint verständlich, da durch das Versteifen des Füllmaterials in einer Matrix das gesamte Material eine Versteifung erfährt. Weiterhin ist ein Verlust des S-förmigen Kurvenverlaufs mit ansteigendem ω_f zu erkennen.

An dieser Stelle wurden nur die fundamentalen Eigenschaften gefüllter Elastomere in Abhängigkeit der Parameter ν_f und ω_f aufgezeigt, die aber schon verdeutlichen, welchen enormen Einfluss der Volumenanteil bzw. der Elastizitätsmodul der Füllstoffe auf das Materialverhalten des Gemisches haben.

6.4.2 Konvergenzstudien

Ähnlich wie schon in Kapitel 5.2.5 dargestellt, soll nun auch an dieser Stelle untersucht werden, wie sich die Verteilung der Füllpartikel auf das gesamte Verformungsverhalten auswirkt. Da sich im Laufe dieser Arbeit gezeigt hat, dass sich der Deformationszustand Block unter Druck (vgl. Anhang E.3) im Gegensatz zu anderen Deformationszuständen durch ein extremes Deformationsverhalten auszeichnet, werden an dieser Stelle die Konvergenzstudien nur mit diesem Verformungszustand durchgeführt.

Es werden Berechnungen mit unterschiedlichen Anzahlen von Tetraederelementen, welche die Füllpartikel beschreiben, durchgeführt. Dabei wird der Volumenanteil des Füllstoffes *konstant* gehalten. Diese Prozedur wird für unterschiedliche Volumenanteile, $\nu_f = 0.07$, $\nu_f = 0.15$ und $\nu_f = 0.25$ durchgeführt. In Tabelle 6.2 sind die verwendeten Materialparameter dargestellt.

(a)	$f_{\text{chain}} = N/N_{\text{truss}} [-]$	vgl. Text	$n [-]$	10	$k [\text{Nmm/K}]$	$1.380662 \cdot 10^{-20}$
	TA $[-]$	2	$\gamma [-]$	1	$\Theta [\text{K}]$	273
	$K [\text{N/mm}^2]$	10^4	$N [\text{mm}^{-3}]$	$1.068 \cdot 10^{22}$		
(b)	$E_f [\text{N/mm}^2]$	1250.0	$\nu_f [-]$	0.3		

Tabelle 6.2. Verwendete Parameter ($2654 \text{ mm}^{-3} \leq N_{\text{truss}} \leq 88086 \text{ mm}^{-3}$ bzw. $4.027 \cdot 10^{18} \leq f_{\text{chain}} \leq 1.213 \cdot 10^{17}$): (a) Matrixmaterial und (b) Füllpartikel

Die in diesen Simulationen verwendeten Randbedingungen sowie Belastungen sind identisch mit denen in Kapitel 5.2.5. Auch beschreibt $c = w/H$ (w maximale Verschiebung, H Höhe des Blockes) hier den Grad der Druckbeanspruchung und $\nu = p/p_0$ (Referenzlast $p_0 = 450 \text{ N/mm}^2$) den Lastfaktor.

Abbildung 6.7 zeigt das Materialverhalten in Abhängigkeit des Druckbeanspruchungsgrades und des Lastfaktors für die drei verschiedenen Volumenanteile. Dabei beschreibt die Variable N_f die Anzahl der verwendeten Tetraederelemente, die jeweils ein Füllpartikel beschreiben und die Konstante V_{aver} (in mm^3) stellt das durchschnittliche Volumen eines solchen Elementes dar. Wie man in den Abbildungen erkennen kann, sinkt V_{aver} mit steigenden N_f . Dies ist gleichbedeutend mit einer feineren Verteilung der entsprechenden Tetraederelemente. Die Tetraederanzahl, die das Füllmaterial charakterisiert, wird schrittweise verdoppelt. Wie zu erwarten ist, stellt sich bei allen drei

Volumenanteilen ein Konvergenzverhalten ein, wobei sich das Konvergenzverhalten für höhere Volumenanteile schneller einstellt als bei niedrigen Volumenanteilen. Dies lässt sich mit der Tatsache begründen, dass die Verteilung der entsprechenden Elemente in Kombination mit einer angemessen hohen Elementanzahl gleichmäßiger ist. Das heißt, je *höher* die Anzahl der Füllstoffelemente bei gleichen Volumenanteil gewählt wird, desto *homogener* ist das Material.

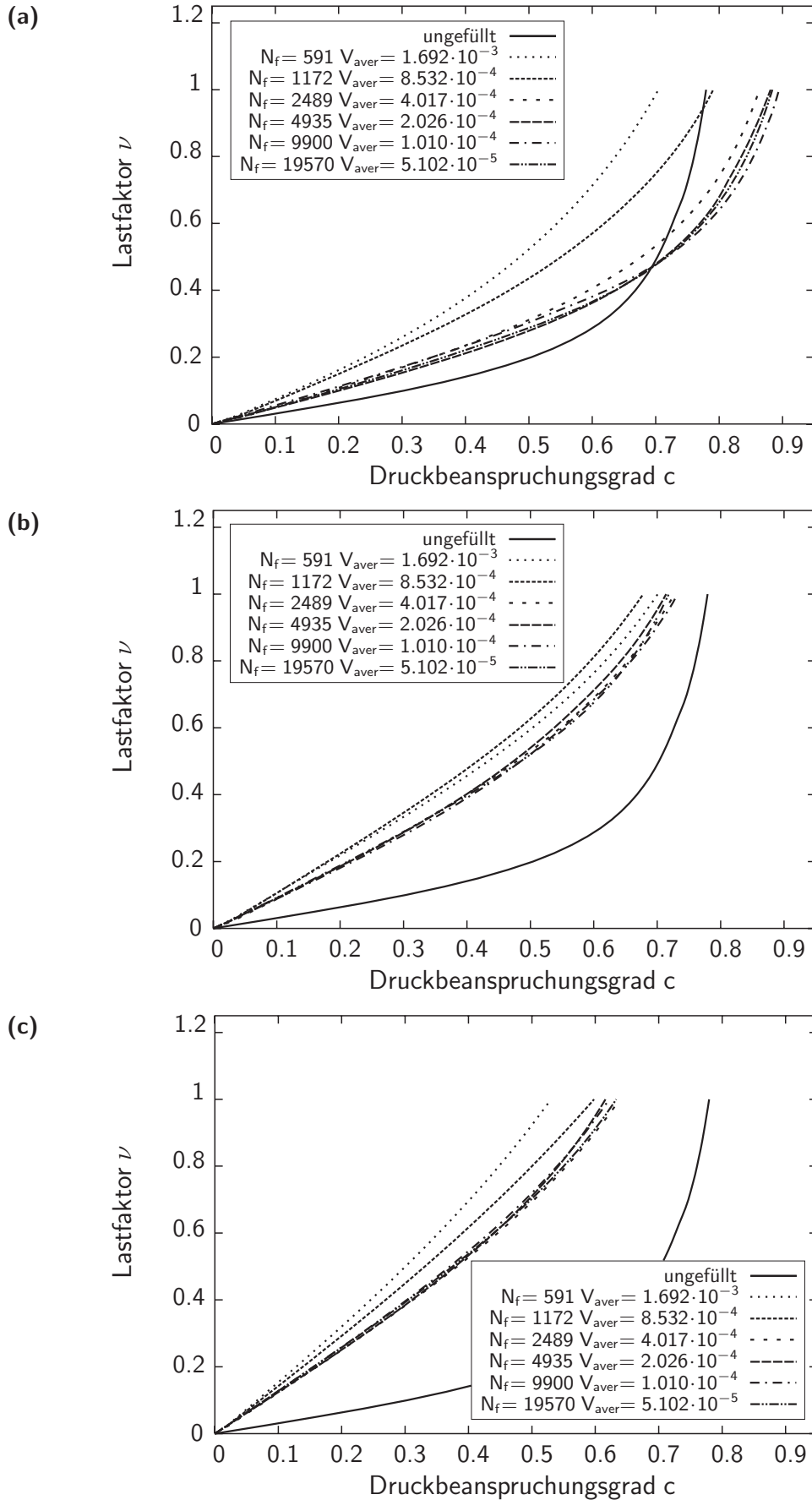


Abbildung 6.7. Konvergenzstudie Block unter Druck: Simulationen mit unterschiedlichen Volumenanteilen der Füllpartikel, (a) $v_f = 0.07$, (b) $v_f = 0.15$ und (c) $v_f = 0.25$

6.4.3 Validierung

Im Allgemeinen ist das Materialverhalten gefüllter Polymere unter anderem durch Softening-Effekte (beispielsweise Mullins-Effekt, siehe Kapitel 7) oder Hystereseeffekte gekennzeichnet und damit *nicht* mehr rein elastisch.

Es gibt unterschiedliche Ansätze, die experimentellen Daten nachträglich in einen rein *elastischen* Anteil und in einen zweiten *nichtelastischen* Anteil aufzuteilen, siehe beispielsweise BERGSTRÖM & BOYCE 2000 oder MARCKMANN ET AL. 2002. Da diese Methoden aber nur als Behelf dienen, wird an dieser Stelle darauf verzichtet, den hier vorgestellten Ansatz zu Simulation gefüllter Materialien mit Experimenten zu vergleichen. Stattdessen wird das Modell mit anderen in der Literatur existierenden Materialmodellen verglichen.

Basierend auf dem Ansatz von BERGSTRÖM & BOYCE 1999 für gefüllte Polymere (vgl. Kapitel 6.2.2) werden folgende Modelle zur Validierung herangezogen und mit Hilfe des in Anhang C beschriebenen Algorithmus zur Optimierung von Materialparameter an das Bergström-Boyce-Modell² angepasst. Die verwendeten Modelle sind in Tabelle 6.3 kurz zusammengefasst. Zur genaueren Beschreibung dieser Modelle siehe Anhang B.

Materialmodell	Verzerrungsenergiefunktion	Parameter
Neo-Hooke-Modell (TRELOAR 1943)	$W = \frac{\mu}{2} (I_{1m} - 3) - \mu \ln J + \frac{\lambda}{4} (J^2 - 1 - 2 \ln J)$	$\mu = 0.34 \text{ N/mm}^2$
Bergström-Boyce-Modell (BERGSTRÖM & BOYCE 1999)	$W = \mu \sum_{i=1}^5 \frac{C_i}{n^{2i-2}} (I_{1m}^i - 3^i) + \frac{\lambda}{4} (J^2 - 1 - 2 \ln J)$ $C_{1,2,3,4,5} = \frac{1}{2}, \frac{1}{20}, \frac{11}{1050}, \frac{19}{7050}, \frac{519}{673750}$	$\mu = 0.29 \text{ N/mm}^2$ $n = 22.43$
Gent-Modell (GENT 1996)	$W = \frac{E}{6} \left[(I_{1m} - 3) + \frac{1}{2J_M} (I_{1m} - 3)^2 + \frac{1}{3J_M^2} (I_{1m} - 3)^3 + \frac{1}{4J_M^3} (I_{1m} - 3)^4 + \frac{1}{5J_M^4} (I_{1m} - 3)^5 \right] + \frac{\lambda}{4} (J^2 - 1 - 2 \ln J)$	$E = 0.9 \text{ N/mm}^2$ $J_M = 86.60$
Yeoh-Modell (YEON 1990)	$W = C_{10}(I_{1m} - 3 - 3) + C_{20}(I_{1m} - 3 - 3)^2 + C_{30}(I_{1m} - 3 - 3)^3 + \frac{\lambda}{4} (J^2 - 1 - 2 \ln J)$	$C_{10} = 0.152 \text{ N/mm}^2$ $C_{20} = 0.0 \text{ N/mm}^2$ $C_{30} = 0.000024 \text{ N/mm}^2$

Tabelle 6.3. Kontinuumsbasierte Materialmodelle zur Simulation gefüllter polymerer Materialien

Bei allen Modellen beschreibt I_{1m} die erweiterte erste Invariante, so wie sie in Kapitel 6.2.2, Gleichung (6.15) eingeführt wurde. Der Volumenanteil wurde zu $v_f = 0.1$ und die

²Im folgenden Text mit BB-Modell abgekürzt

(a)	$f_{\text{chain}} = N/N_{\text{truss}} [-]$	$1.011 \cdot 10^{17}$	$n [-]$	10	$k [\text{Nmm/K}]$	$1.380662 \cdot 10^{-20}$
	TA $[-]$	4	$\gamma [-]$	1	$\Theta [\text{K}]$	273
	$K [\text{N/mm}^2]$	10^8	$N [\text{mm}^{-3}]$	$1.432 \cdot 10^{20}$		
(b)	$E_f [\text{N/mm}^2]$	1000.0	$\nu_f [-]$	0.3		

Tabelle 6.4. Verwendete Parameter ($N_{\text{truss}} = 1416 \text{ mm}^{-3}$): (a) Matrixmaterial und (b) Füllpartikel

Materialparameter für den Erweiterungsparameter X zu $a = 3.5$ und $b = 25.0$ gewählt. Die aus dem Optimierungsalgorithmus hervorgehenden optimierten Materialparameter sind in Tabelle 6.3 angegeben. Für das hier vorgestellte, erweiterte Modell werden die in Tabelle 6.4 dargestellten Materialparameter verwendet. Mit diesem Parametersatz werden die drei klassischen Deformationszustände uniaxialer Zug, reiner Schub sowie biaxialer Zug simuliert.

In Abbildung 6.8 sind die Ergebnisse der uniaxialen Zugsimulation dargestellt. Es ist deutlich zu erkennen, dass das NH-Modell, wie schon bei den ungefüllten Polymeren, nicht in der Lage ist, den typischen S-förmigen Kurvenverlauf wiederzugeben. Das

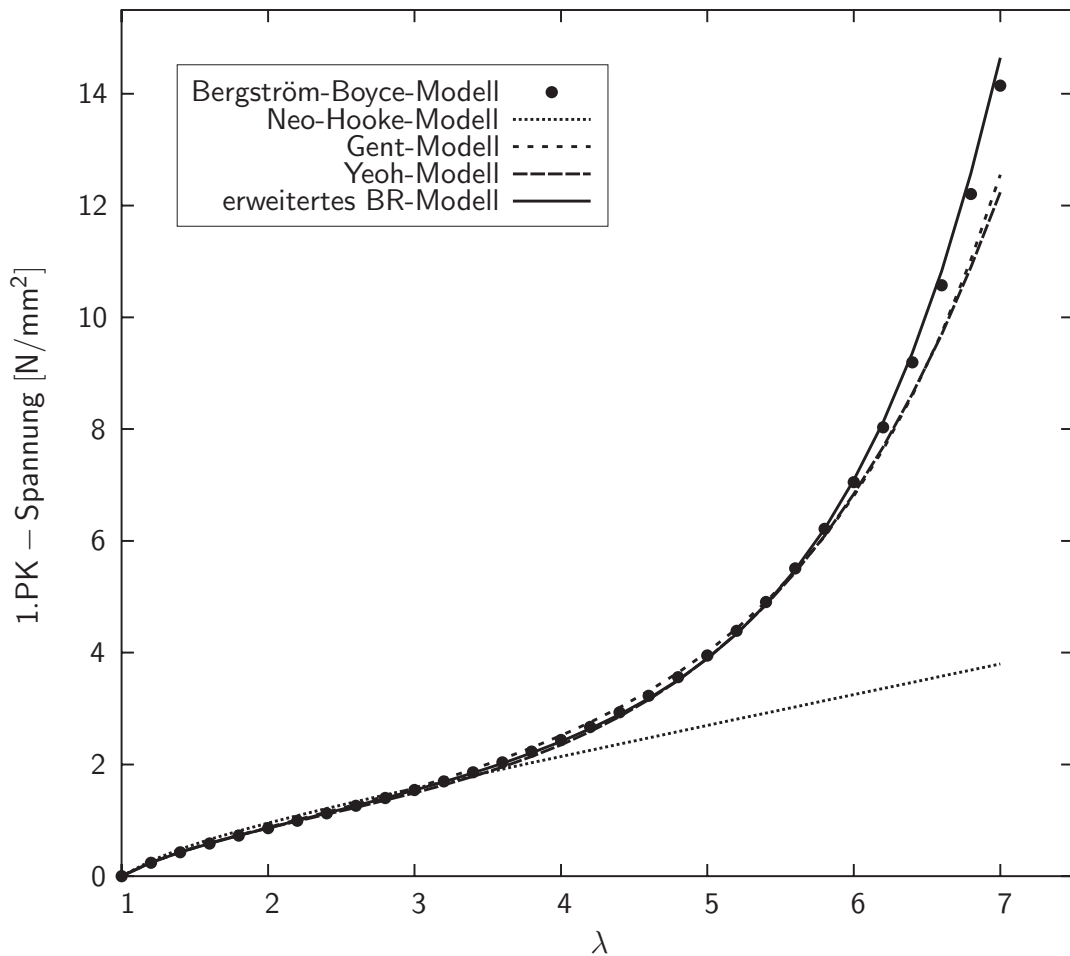


Abbildung 6.8. Uniaxialer Zug: Vergleich zwischen Experiment und Simulation

BB-Modell und das BR-Modell zeigen gute Übereinstimmung. Dies gilt im Prinzip auch für das Gent- und Yeoh-Modell, die untereinander eine gute Übereinstimmung zeigen, jedoch für höhere Streckungen vom BB-Modell abweichen.

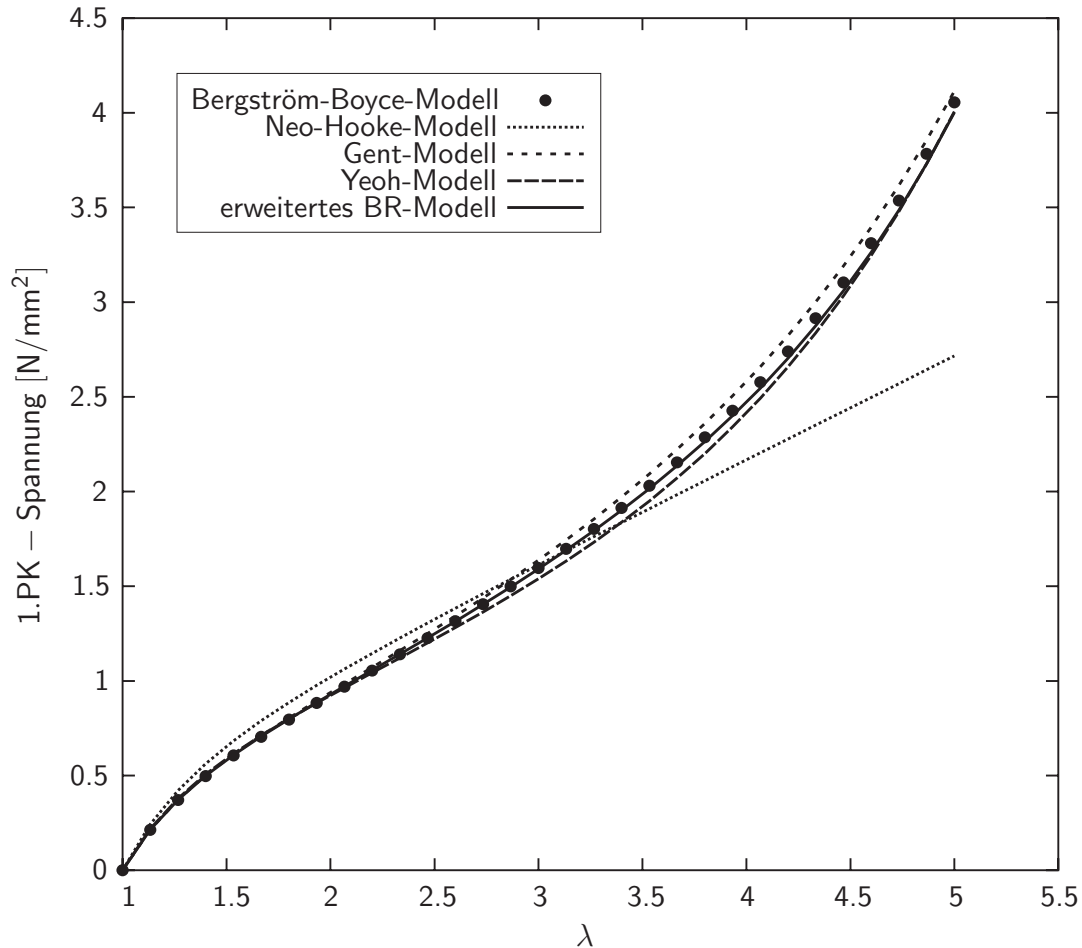


Abbildung 6.9. Reiner Schub: Vergleich zwischen Experiment und Simulation

Bei den reinen Schubsimulationen, siehe Abbildung 6.9, zeigen alle Modelle, bis auf das NH-Modell, eine gute Übereinstimmung untereinander und somit kaum Abweichungen vom BB-Modell. Für geringe bis mittlere Streckungen zeigt das Gent-Modell keine Abweichungen vom BB-Modell, nur für größere Streckungen ist das Materialverhalten des Gent-Modells ein wenig zu steif. Das Yeoh-Modell dagegen weist im mittleren Verformungsbereich ein etwas zu weiches Verhalten auf. Die beste Übereinstimmung bei der reinen Schubsimulation liefert das BR-Modell.

Bei dem letzten Deformationszustand (vgl. Abbildung 6.10), dem biaxialen Zugversuch, zeichnet sich ein vergleichbares Verhalten wie bei der uniaxialen Zugsimulation ab. Das Gent- und das Yeoh-Modell zeigen untereinander gute Übereinstimmung, weichen aber für höhere Streckungen von dem Materialverhalten des BB-Modells ab. Das NH-Modell zeigt nur für kleine Deformationen befriedigende Übereinstimmung mit dem BB-Modell. Nur das hier vorgeschlagene BR-Modell zeigt über alle Streckungsbereiche keine nennenswerten Abweichungen.

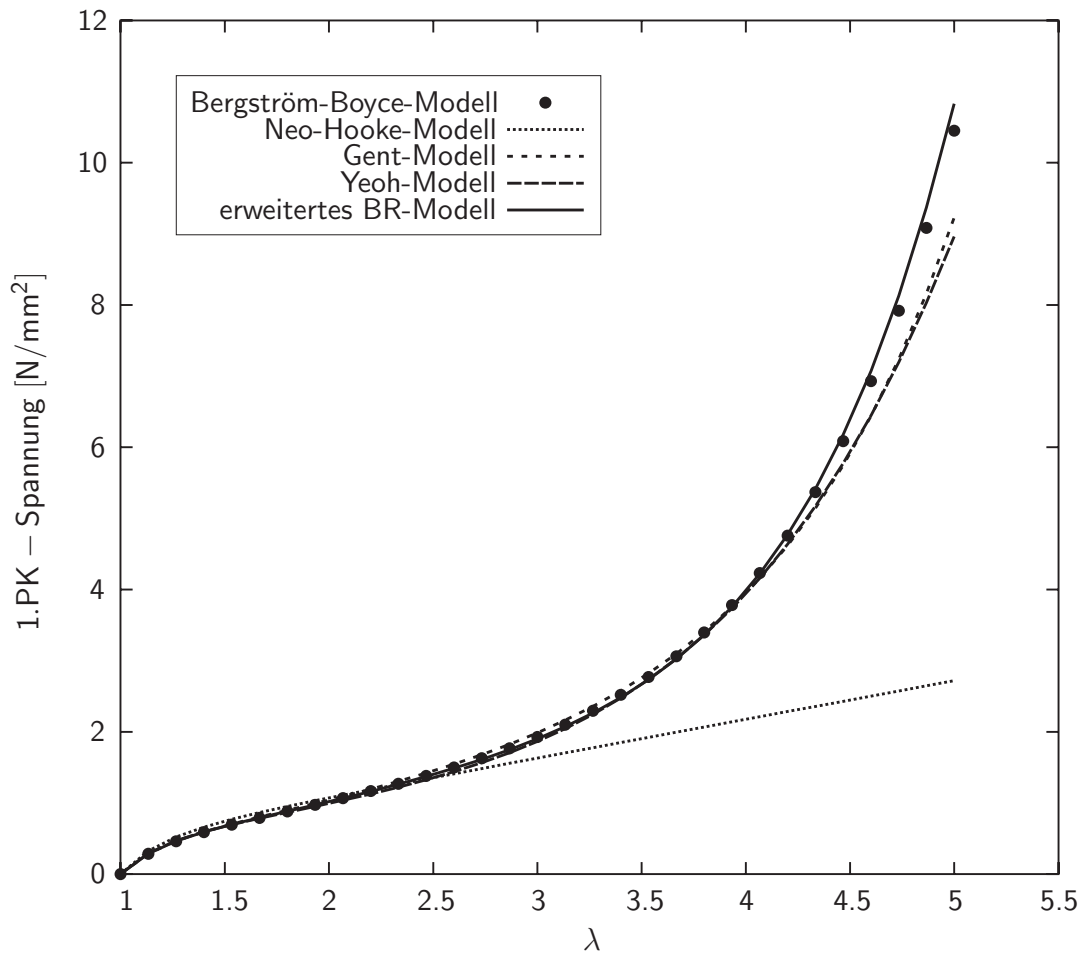


Abbildung 6.10. Biaxialer Zug: Vergleich zwischen Experiment und Simulation

Generell lässt sich herausstellen, dass alle Modelle, eine Ausnahme bildet hier nur das NH-Modell, sehr zufriedenstellende Übereinstimmungen untereinander und mit dem BB-Modell aufweisen. Dabei zeigen einige Modelle einzelne Schwächen bei den verschiedenen Deformationszuständen. Eine Ausnahme ist das hier vorgestellte BR-Modell. Bei allen drei Deformationszuständen wird eine sehr zufriedenstellende Übereinstimmung mit dem BB-Modell erzielt.

6.4.4 Anwendungsbeispiele

Ähnlich wie schon in Kapitel 5.4 soll an dieser Stelle die Leistungsfähigkeit der hier vorgestellten Methode anhand von Simulationen von gefüllten, komplexen Polymerstrukturen demonstriert werden. Dazu wird das zuvor gezeigte Beispiel der Schutzdichtung (vgl. Kapitel 5.4.1) aufgegriffen und nun als gefüllte Struktur berechnet und mit der ungefüllten Simulation verglichen.

Hierzu wird das Finite-Elemente-Netz aus Kapitel 5.4.1 übernommen und in der Hinsicht modifiziert, dass drei unterschiedliche Volumenanteile generiert werden.

Abbildung 6.11 zeigt die Tetraederelemente, welche die Füllpartikel darstellen für drei unterschiedliche, hier zu untersuchende Volumenanteile ($v_f = 0.05$, $v_f = 0.1$ und $v_f = 0.15$). Die Verteilung der Tetraederelemente ist, durch Anwendung eines

Zufallsgenerators, vollkommen willkürlich und nur an die Restriktion gebunden, dass das Volumen aller dieser Tetraeder dem geforderten Volumenanteil v_f entspricht.

So lässt sich die Anzahl der Tetraederelemente, welche die Füllpartikel abbilden, bei der ersten Vernetzung (vgl. Abbildung 6.11 (a)) zu $N_f = 624$, für das zweite Netz (b) zu $N_f = 1249$ und für das letzte Netz (c) zu $N_f = 1836$ errechnen. Die Parameter des Matrixmaterials sind identisch mit denen in Tabelle 5.14. Für die Füllpartikel wird ein Elastizitätsmodul von $E_f = 1250 \text{ N/mm}^2$ und eine Querkontraktionszahl von $\nu_f = 0.3$ gewählt. An dieser Stelle wird die Struktur nicht durch eine Verschiebung bzw. Verdrehung belastet, sondern durch eine einzelne Drucklast $P = 0.025 \text{ N}$, die auf der oberen Stahlplatte angreift (vgl. Abbildung 5.39, die Verschiebung w wird durch die Last P ersetzt und die Verdrehung φ wird zu Null gesetzt). Weitere Simulationen mit Biegung oder einer Kombination aus Drucklast und Biegemoment führen zu qualitativ ähnlichen Ergebnissen.

Abbildung 6.12 zeigt die verformten Strukturen in Abhängigkeit von den verschiedenen Volumenanteilen. Da bei allen vier Berechnungen die äußere Belastung identisch ist, lässt sich aus dem Grad der Deformation auf die Steifigkeit des Materials schließen. Es ist deutlich zu erkennen, dass die erste Struktur (vgl. Abbildung 6.12 (a)) die größten Verformungen aufweist, da es sich um ungefülltes Material handelt. Bei den anderen drei Finite-Elemente-Netzen (b) bis (d) steigt, wie zu erwarten, die Steifigkeit des Materials mit ansteigendem Volumenanteil der Partikel. Diese Tatsache ist schon aus den zuvor durchgeführten Simulationen, siehe beispielsweise Kapitel 6.4.1, Abbildung 6.5, bekannt.

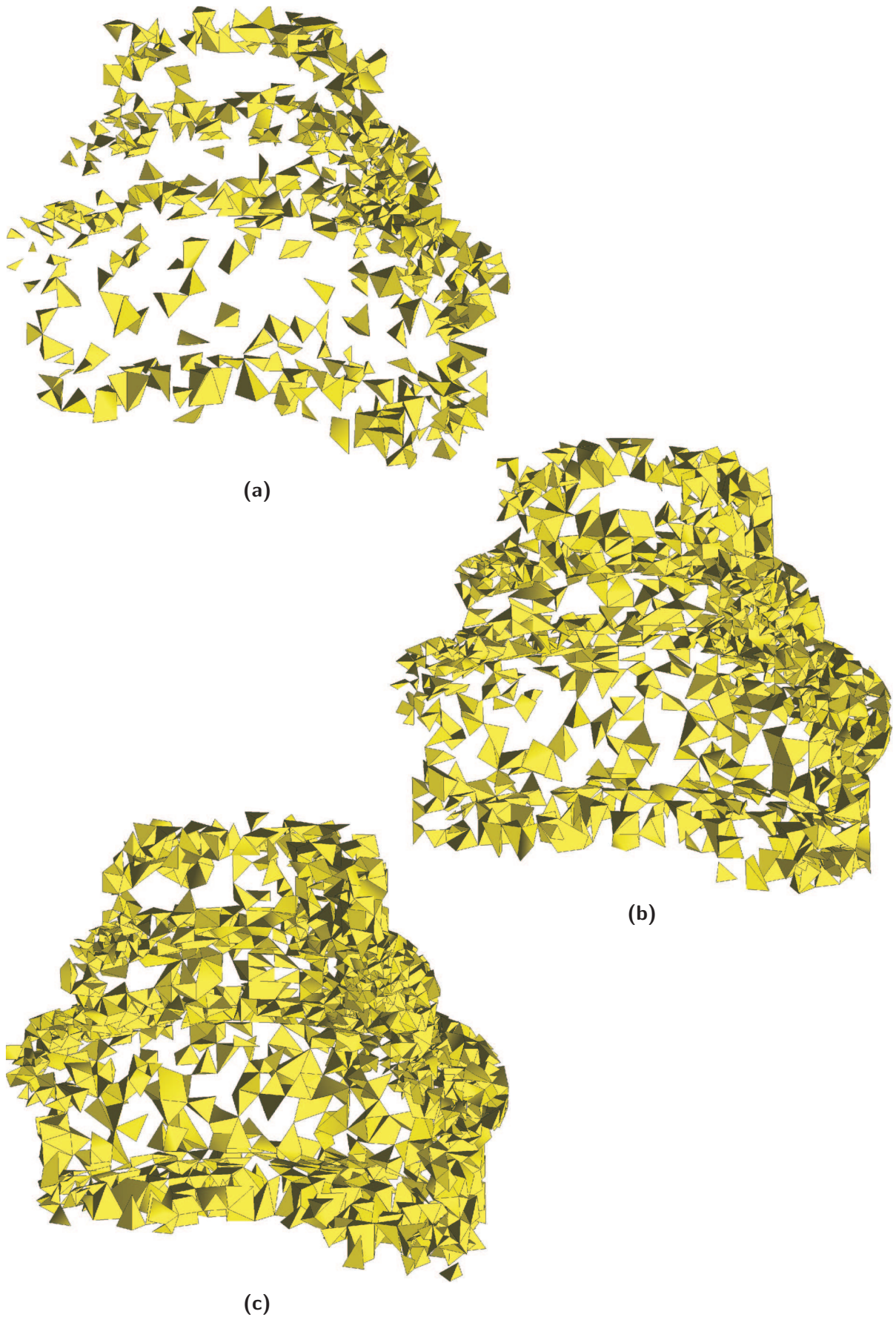


Abbildung 6.11. Darstellung der Tetraederelemente, welche die Füllpartikel charakterisieren: (a) $v_f = 0.05$, (b) $v_f = 0.1$ und (c) $v_f = 0.15$

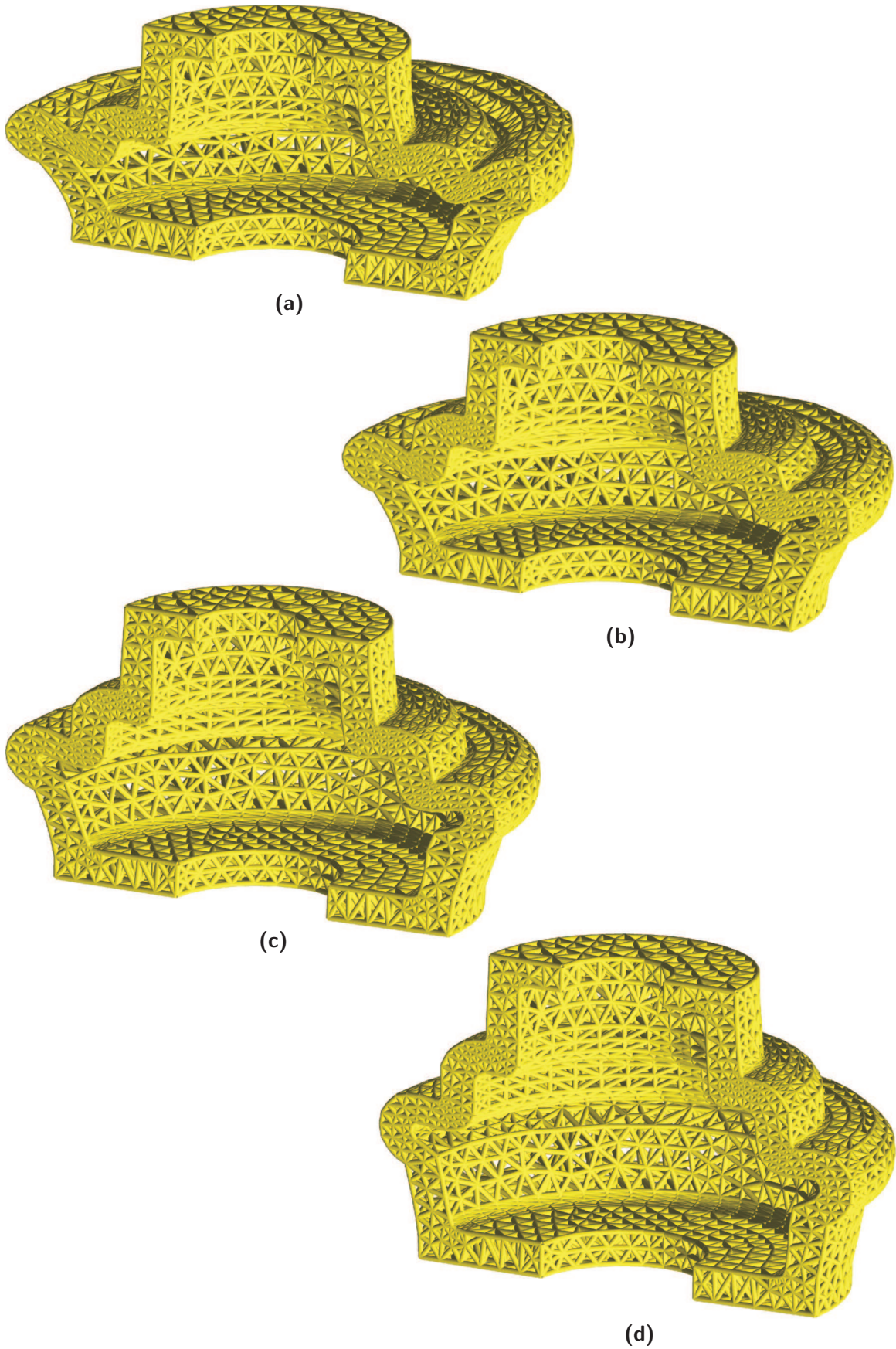


Abbildung 6.12. Darstellung der verformten Elastomerdichtung unter Berücksichtigung unterschiedlicher Volumenanteile des Füllstoffes: (a) $v_f = 0$, (b) $v_f = 0.05$, (c) $v_f = 0.1$ und (d) $v_f = 0.15$

Schädigungs- und Erholungsprozess polymerer Materialien: Mullins - Effekt

Die rasante Entwicklung der Computertechnologie in den letzten Jahren ermöglicht in immer größeren Maße die numerische Simulation von Bauteilen aller Art. Dabei sind Ermüdungssimulationen von Elastomeren, wie man sie besonders in der Automobilindustrie findet, von besonderer Wichtigkeit. In der Tat ist die Voraussage der Ermüdungseigenschaften von elastomeren Bauteilen, wie beispielsweise Halterungen für Automotoren oder Dichtungen, eine notwendige Voraussetzung zur Entwicklung neuer Bauteile. In diesem Zusammenhang spielen numerische Simulationen, wie beispielsweise mit Hilfe der Finite-Elemente-Methode, eine Schlüsselrolle. Jedoch ist die Grundvoraussetzung für den Einsatz von solchen Ermüdungssimulationen das Verständnis der Materialeigenschaften.

Polymere Materialien weisen ein extrem nichtlineares Materialverhalten auf. Dieses basiert auf den folgenden Phänomenen:

- Einem nichtlinearen, elastischen Materialverhalten unter statischer Belastung (vgl. beispielsweise die Simulationen in den Kapiteln 5 und 6),
- einem ratenabhängigen oder viskoelastischen Materialverhalten unter monotoner oder zyklischer Belastung (vgl. beispielsweise PAWELSKI 1998) und
- einem so genannten Mullins-Effekt, der als Spannungsentfestigung¹ beschrieben werden kann. Ein weiteres Phänomen, der Payne-Effekt, diskutiert in PAYNE 1965, beinhaltet das thixotropische Materialverhalten unter dynamischer Belastung, siehe auch LION 1998.

In diesem Kapitel soll zunächst der Mullins-Effekt unter physikalischen Aspekten dargestellt und diskutiert werden. In diesem Zusammenhang werden einige Ansätze unterschiedlicher Autoren beschrieben und diskutiert. In einem weiteren Schritt wird aufgezeigt, wie dieser Spannungsentfestigungseffekt in dem in Kapitel 4 beschriebenen Ansatz implementiert werden kann. Der letzte Punkt beinhaltet die Validierung des Modells.

¹engl.: stress-softening effect

7.1 Makroskopische Betrachtung

Der Mullins-Effekt kann als Schädigungsmechanismus von Gummimaterialien betrachtet werden. Dieser Effekt ist durch eine streckungs-induzierte Spannungsreduktion des Materials nach den ersten Belastungswiederholungen charakterisiert. In Abbildung 7.1 (b) (aus: BESDO ET AL. 2003) ist dieses Phänomen dargestellt. Zunächst sei der *nichtideali-*

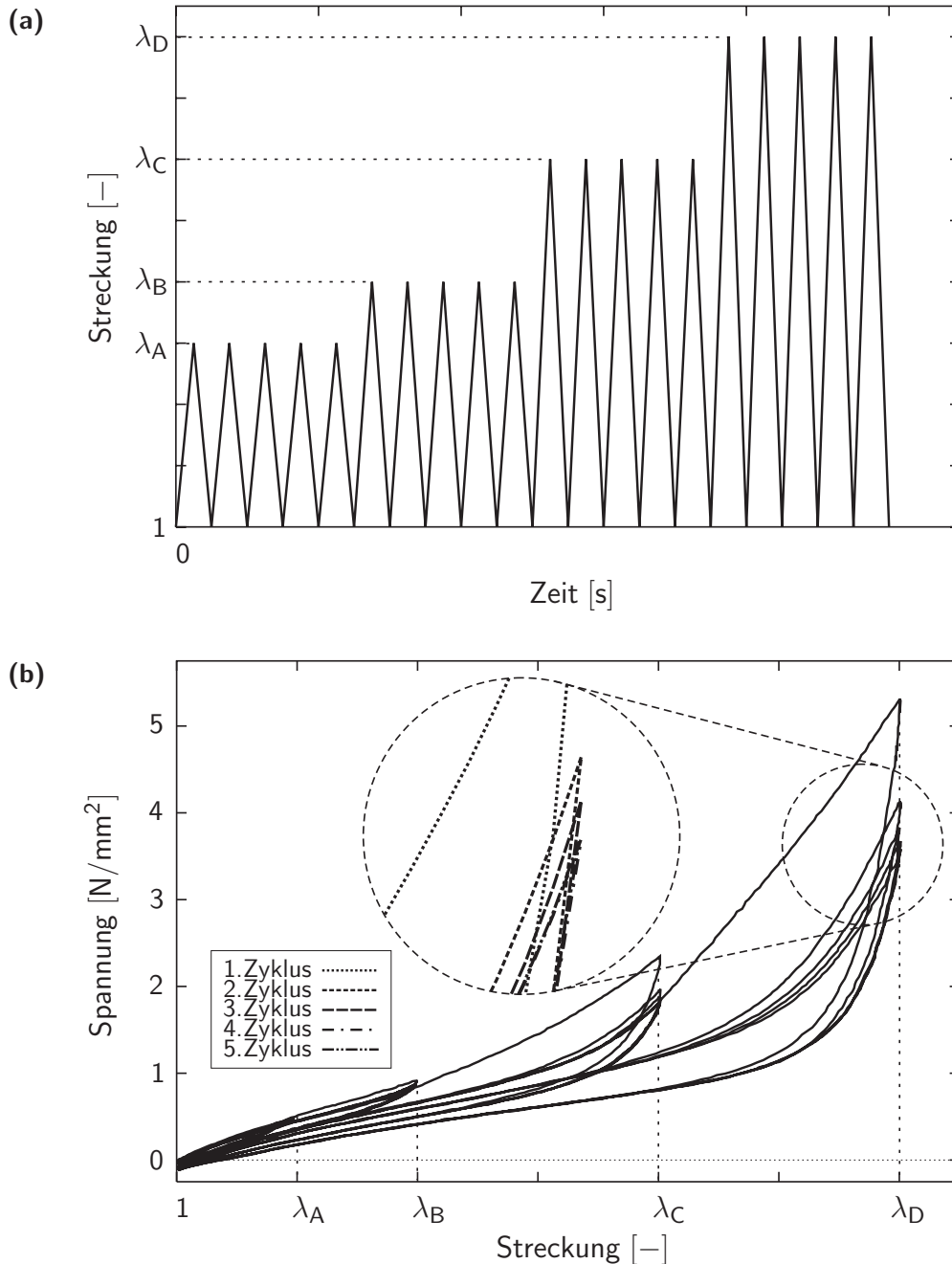


Abbildung 7.1. Darstellung des nichtidealisierten Mullins-Effektes: (a) Belastungsgeschichte und (b) makromechanisches Materialverhalten

sierte Mullins-Effekt dargestellt, der sich im Gegensatz zum *idealisierten* Mullins-Effekt dadurch auszeichnet, dass das Material im Allgemeinen *viskoelastisch*, d.h. *ratenabhängig* ist. In dem oben dargestellten Beispiel handelt es sich um einen einfachen Schubversuch.

Die Belastungsgeschichte ist in Abbildung 7.1 (a) dargestellt. Die Probe wird zunächst 5 mal bis zu einem Wert λ_A , danach 5 mal bis zu einem Wert λ_B , dann 5 mal bis λ_C und letztlich 5 mal bis zu einem Maximalwert λ_D belastet. Es ist zunächst zu erkennen, dass sich die Hystereseschleifen mit steigender Streckung immer deutlicher ausprägen. Weiterhin fällt auf, dass bei konstanter Streckungsamplitude die Spannungen während der jeweils 5 Zyklen abfallen, dieses Verhalten beschreibt den nichtidealisierten Mullins-Effekt. Um dieses Verhalten genauer zu beobachten, ist in Abbildung 7.1 (b) ein Teil des 4. Belastungsniveaus vergrößert dargestellt. Bei dem ersten Belastungszyklus stellen sich die höchsten Spannungen ein, bei den vier folgenden Zyklen verringert sich der maximale Spannungswert, bis zwischen den Spannungswerten des vierten und fünften Zyklus keine Unterschiede zu erkennen sind. Ist nach mehreren Belastungszyklen keinerlei Unterschied zwischen den letzten Zyklen zu erkennen, so ist das Material *vorkonditioniert*, das heißt, das Material zeigt dann bei diesem Belastungsniveau *keinen* Mullins-Effekt mehr, unabhängig davon wie oft die Probe noch belastet wird.

Weiterhin ist zu beobachten, dass, im Falle des nicht vorkonditionierten Zustands, der Entlastungspfad des beispielsweise ersten Zyklus nicht identisch ist mit dem Belastungspfad des zweiten Zyklus. Im Allgemeinen weist der Belastungspfad des letzten Zyklus ein steiferes Materialverhalten als der Entlastungspfad des davor liegenden Zyklus auf, siehe Abbildung 7.1 (b).

Neben dem hier beschriebenen nichtidealisierten Mullins-Effekt beschreibt der so genannte idealisierte Mullins-Effekt einen Sonderfall. Dieser Mullins-Effekt zeichnet sich dadurch aus, dass keinerlei viskoelastische Effekte berücksichtigt werden. Daher ist das Materialverhalten als *ratenunabhängig* zu betrachten. In Abbildung 7.2 ist dieses Materialverhalten dargestellt. In diesem Fall handelt es sich um einen uniaxialen Zugversuch, bei dem die Belastung wie in Abbildung 7.2 (a) dargestellt, aufgebracht wird. Das undeformierte Material wird zunächst bis zu dem Wert λ_A belastet, und die Spannungen folgen dem Pfad A, siehe Abbildung 7.2 (b). Wird die Probe entlastet, also von λ_A nach 1, folgen die Spannungen dem Pfad A^I . Wird die Probe zum zweiten Mal (2. Zyklus) von 1 bis λ_B ($\lambda_B > \lambda_A$) belastet, wird zunächst Pfad A^I dann B verfolgt. Beim Entlasten folgen die Spannungen dem Pfad B^I , der nicht identisch mit A^I ist, so dass die Spannungen der Kurve B^I geringer sind als die von A^I . Führt man einen weiteren Zyklus durch, so wird Pfad B^I und C beim Belasten (von 1 bis λ_C) verfolgt und beim Entlasten der Pfad C^I . Wird das Material in weiteren Belastungs- und Entlastungszyklen nicht höher als bis zum letzten Wert λ_C gestreckt, so wird sich das Material elastisch verhalten. Das äußert sich in der Tatsache, dass der Pfad C^I nicht verlassen wird. Aus diesem Grunde wird dieses Materialverhalten auch *pseudoelastisch* genannt.

Das Phänomen des Mullins-Effektes wurde zum ersten Mal von BOUASSE & CARRIÈRE 1903 beobachtet. Der Mullins-Effekt tritt sowohl in ungefüllten als auch in gefüllten Polymeren auf, wenngleich er in gefüllten Polymeren stärker ausgeprägt ist. Diese Tatsache wurde von MULLINS 1947 sowie MULLINS & TOBIN 1957 ausführlich studiert. Darüber hinaus beschrieb MULLINS 1969 den Effekt, dass polymere Materialien, nachdem sie belastet wurden, zu der Ausgangssteifigkeit teilweise oder komplett zurück fanden, indem sie einige Tage unter Raumtemperatur unbelastet gelagert wurden. Im Folgenden wurde dann von BUECHE 1960 und MULLINS 1969 dargelegt, dass die Wiederherstellung der Ausgangssteifigkeit durch gezielte Temperaturzufuhr beschleunigt

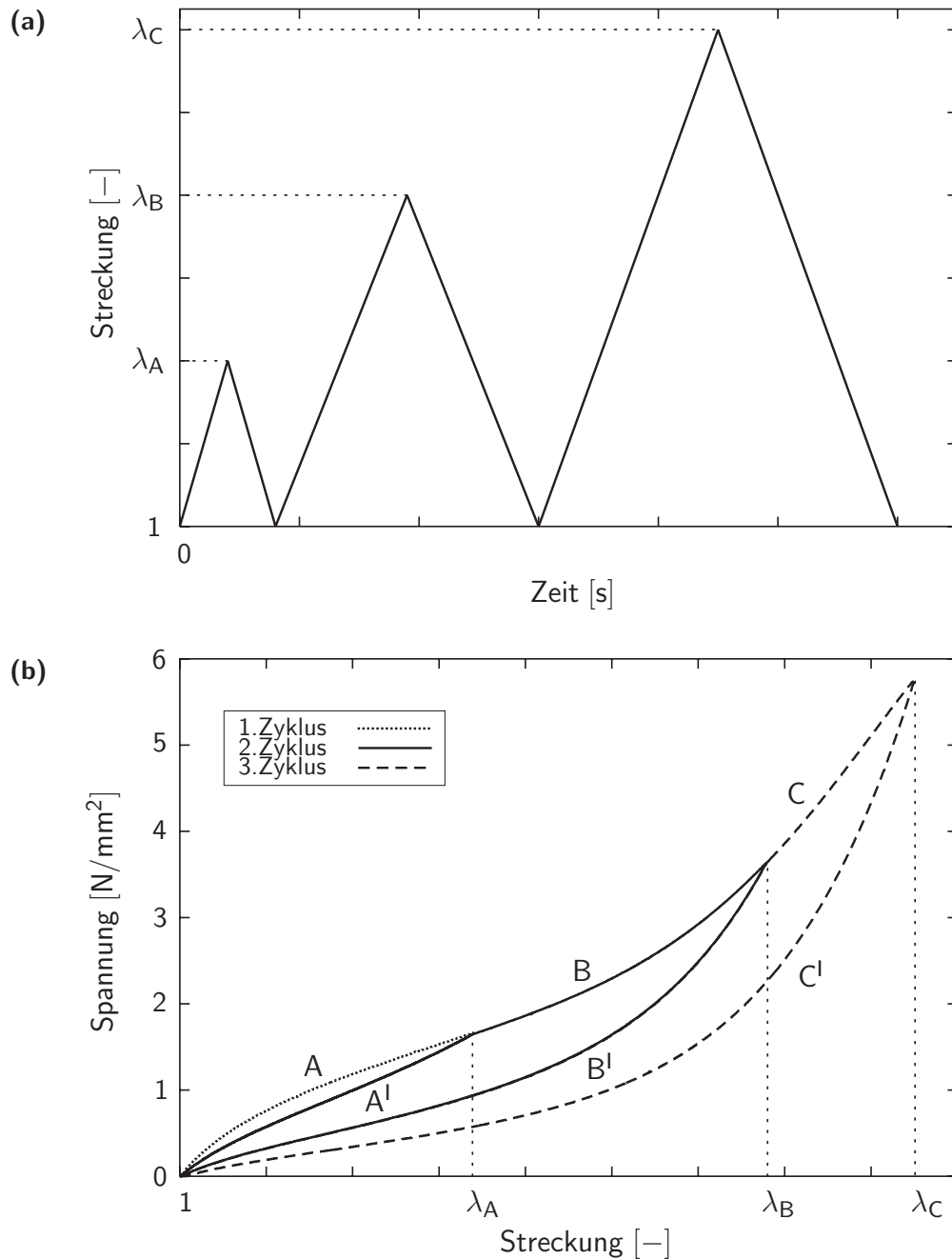


Abbildung 7.2. Darstellung des idealisierten Mullins-Effektes: (a) Belastungsgeschichte und (b) makromechanisches Materialverhalten

werden kann. So zeigen Experimente von BUECHE 1960, dass 50% der Steifigkeit innerhalb einer Stunde bei einer Temperaturzufuhr von 100° C wieder hergestellt werden kann.

Eine weitere wichtige Beobachtung von MULLINS 1947 und JAMES ET AL. 1975 ist die Tatsache, dass das vorkonditionierte Material, also nachdem es keinen Mullins-Effekt mehr zeigt, *nicht* mehr isotrop ist, siehe auch PAWELSKI 2001. So ist die Spannungsentfestigung senkrecht zur Belastungsrichtung weniger als halb so groß wie in Belastungsrichtung.

7.2 Physikalische Interpretation des Mullins-Effektes

Es existiert keine einstimmige Beschreibung, die den physikalischen Hintergrund des Mullins-Effektes wiedergibt.

So entwickelte MULLINS & TOBIN 1957 ein quantitatives, phänomenologisches Modell, welches auf einer so genannten weichen und einer harten Phase basiert. Wird das Material nun belastet, brechen harte Regionen auf und wandeln sich in weichere um. Somit steigt der Anteil der weichen Regionen mit ansteigender Belastung. Dennoch liefern die Autoren keine physikalische Interpretation des Modells. In jüngster Zeit benutzten JOHNSON & BEATTY 1993 das 2-Phasen-Modell von MULLINS & TOBIN 1957 und versuchten, es physikalisch zu begründen. Sie schlugen vor, dass die harte Phase des Modells als Ansammlung molekularer Polymerketten angesehen werden kann, die durch kurze Kettensegmente, Verwicklungen und intermolekulare Kräfte zusammen gehalten werden. Wird das Material belastet, so werden einzelne Ketten aus diesen Cluster herausgezogen und in die weiche Phase transformiert. Aus diesem Mechanismus ergeben sich drei Konsequenzen:

- (a) In den weichen Regionen nimmt die Dehnung ab,
- (b) der durchschnittliche Kettenendenabstand nimmt unter Belastung des Materials ab und letztlich
- (c) orientiert sich die harte Phase in Belastungsrichtung².

MULLINS 1969 begründet den Mullins-Effekt zum einen mit dem Entwickeln von Kettenverschlaufungen und zum anderen mit dem Aufbrechen von Bindungen zwischen der Polymermatrix und den Füllpartikeln. Eine ähnliche Erklärung wird von BUECHE 1960 und BUECHE 1961 aufgezeigt. Für den Autor liegt der Hauptgrund für den Mullins-Effekt in dem Aufbrechen der Verbindungen zwischen Polymerkette und Füllpartikel begründet. In Abbildung 7.3 ist ein solcher Sachverhalt schematisch dargestellt. In Abbildung 7.3 (a)

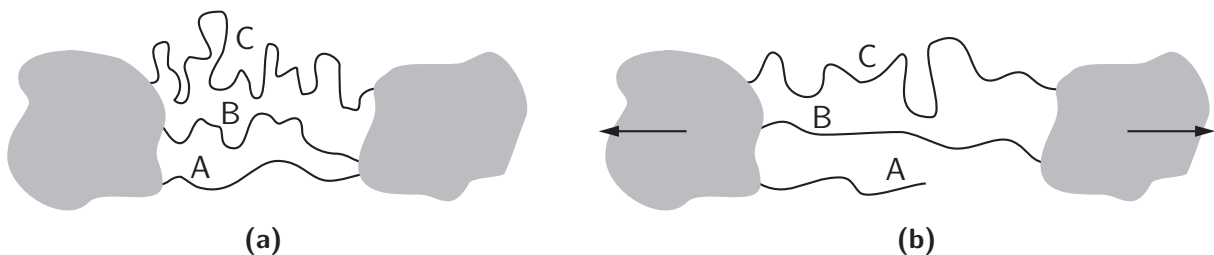


Abbildung 7.3. Schematische, mikroskopische Ansicht eines gefüllten Polymers: (a) unbelasteter und (b) belasteter Zustand

sind Füllpartikel im unbelasteten Zustand dargestellt, die durch drei Ketten, A, B und C miteinander verbunden sind. Wird die Struktur nun belastet (vgl. Abbildung 7.3 (b)), was in diesem Fall durch ein horizontales Auseinanderbewegen der zwei Partikel dargestellt wird, so reißen die verschieden langen Ketten in Abhängigkeit ihrer maximal möglichen Kettenstreckung. Das heißt, Kette A für λ_A , Kette B für $\lambda_B > \lambda_A$ und C für $\lambda_C > \lambda_B$. Auf Grund dieser Beobachtung entwickelte Bueche ein wahrscheinlichkeitstheoretisches Modell, welches den Kontakt zwischen den Füllstoffen und den Ketten beschreibt und das gute Übereinstimmungen mit Experimenten liefert.

²Womit die Anisotropie nach der Belastung erklärt werden kann.

Einige Jahre später deuteten HARWOOD ET AL. 1967 an, dass der Mullins-Effekt allein in der Polymermatrix begründet sei und somit nicht die Konsequenz aus dem Aufbrechen von Bindungen zwischen Füllstoff und Polymermatrix sein kann. Ihre Beobachtungen führten zu dem Schluss, dass der Mullins-Effekt in erster Linie auf das Neuankordnen der Polymerketten innerhalb des Netzwerkes zurückzuführen ist. GOVINDJEE & SIMO 1991 dagegen nahmen die Idee Bueches auf und entwickelten eine Verzerrungsenergiefunktion für gefüllte polymere Materialien. In diesem Ansatz wird nun nicht mehr explizit zwischen Polymermatrix und Füllstoffpartikeln unterschieden, sondern die Verzerrungsenergiefunktion beschreibt das Materialverhalten des gefüllten Materials. Auf Grund der Tatsache, dass es mit Komplikationen verbunden war, den Ansatz von GOVINDJEE & SIMO 1991 auf ein generelles, dreidimensionales, konstitutives Materialgesetz zu erweitern, kamen die Autoren zu dem Entschluss, ein isotropes Schädigungsgesetz zur Beschreibung des Mullins-Effektes zu benutzen.

Ferner entwickelten MIEHE 1995 und OGDEN & ROXBURGH 1999 rein phänomenologische Materialgesetze zur Beschreibung des Mullins-Effektes. Miehe berücksichtigt dabei diskontinuierliche sowie kontinuierliche Schädigungsfunktionen wie sie aus der klassischen Schädigungsmechanik bekannt sind. Ogden und Roxburgh dagegen entwickelten eine konstitutive Gleichung, in der ein Schädigungsparameter nur dann aktiviert wird, wenn man sich auf dem Entlastungspfad befindet.

7.3 Ansatz zur Modellierung des Mullins-Effektes

In dieser Arbeit wird davon ausgegangen, dass der Mullins-Effekt, wie auch das Phänomen der Viskoelastizität (vgl. Kapitel 7.4.3), auf der Tatsache basiert, dass während der Be- und Entlastungsphase eines Probekörpers einzelne Kettenbindungen aufreißen *und* sich dann teils wieder mit anderen Ketten oder Füllstoffen verbinden. Dies ist in Abbildung 7.4 schematisch dargestellt. Dabei beschreibt Abbildung 7.4 (a) den unverformten

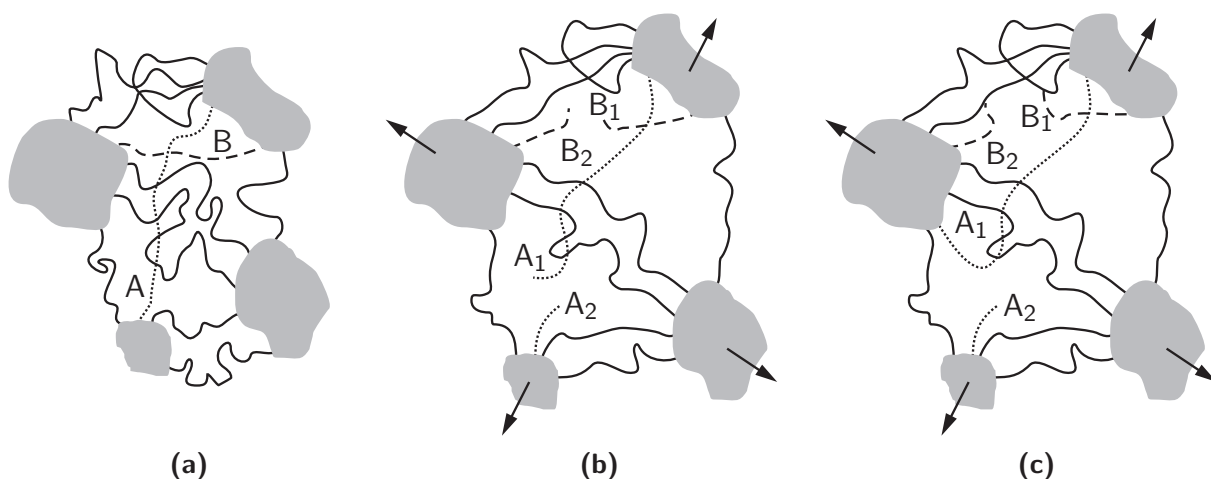


Abbildung 7.4. Idealisierte, mikroskopische Betrachtung des Mullins-Effektes: (a) undeformierter Zustand, (b) deformierter Zustand (Ketten reißen auf) und (c) deformierter Zustand (Neubildung von Ketten)

Zustand eines mit Partikeln gefüllten Netzwerkes. Wird nun das Netzwerk belastet, siehe (b), reißen einige Ketten auf, in diesem Fall sind dies die Ketten A (punktirt dargestellt)

und B (gestrichelt dargestellt). Es entstehen somit vier neue Kettenenden. Einige dieser Kettenenden haben die Möglichkeit sich mit anderen Ketten, wie die Ketten B_1 und B_2 , oder mit den Partikeln (Kette A_1), zu verbinden, siehe Abbildung 7.4 (c). Ist der Abstand eines Kettenendes zu einem Verknüpfungspunkt jeglicher Art zu groß, so ist es möglich, dass sich diese Kette in diesem Belastungszustand nicht mit einer anderen Kette bzw. einem Partikel verbindet, siehe Kette A_2 in Abbildung 7.4 (c). Dies bedeutet auf der anderen Seite, dass die Anzahl der Ketten, nachdem die Materialprobe belastet wurde, *nicht* unbedingt *kleiner* sein muss als im undeformierten Zustand. Es gibt drei grundsätzliche Möglichkeiten (I), die Anzahl der Ketten im Netzwerk bleibt konstant (dies bedeutet *nicht* unbedingt, dass die makroskopische Spannung konstant bleibt), (II), die Anzahl der Ketten verringert sich und (III), die Kettenanzahl steigt an. Wird das Material weiter zyklisch belastet, wie es beispielsweise in Abbildung 7.1 (b) beim nichtidealisierten Mullins-Effekt gezeigt wurde, so stellt sich nach einigen Zyklen eine Art dynamisches Gleichgewicht zwischen gerissenen und wieder verbundenen Ketten ein, das Material ist vorkonditioniert. Wird das Material weiter als in dem zuvor erreichten vorkonditionierten Zustand belastet, so reißen wiederum Ketten. Einige dieser Ketten verbinden sich wieder untereinander, so dass sich der gesamte Vorgang, wie zuvor beschrieben, wiederholt.

Es sei darauf hingewiesen, dass das oben beschriebene Grundprinzip *unabhängig* von der Tatsache ist, ob das Material gefüllt ist oder nicht, da nicht nur Ketten-Füllstoff-Verbindungen reißen, sondern auch Polymerkettenbindungen an sich.

7.3.1 Einfluss von f_{chain} auf den Mullins-Effekt

Um die zuvor beschriebene physikalische Betrachtungsweise in dem hier vorgestellten Modell umzusetzen, wird noch einmal auf die Verzerrungsenergiefunktion der Einheitszelle

$$W = W_{\text{tetr}} + \sum_{j=1}^6 \frac{1}{A_{0j} L_{0j}} f_{\text{chain } j} W_{\text{chain } j} \quad (7.1)$$

zurück gegriffen. Besondere Aufmerksamkeit soll nun dem Kettenanteil gelten, in dem der Parameter $f_{\text{chain } j}$ das Verhältnis zwischen Anzahl der Ketten je Volumen und der Anzahl der Stabelemente in dem gleichen Volumen beschreibt. Im Gegensatz zu Gleichung (4.2) wird nicht nur ein f_{chain} je Einheitszelle definiert, sondern maximal sechs. Das heißt, es kann für jedes der sechs Kettenbündel/Stabelemente ein unterschiedliches f_{chain} und somit ein unterschiedlicher Wert für die Kettenanzahl angegeben werden. Das bedeutet, man hat die Möglichkeit in einem Netzwerk, das durch N_{truss} Stabelemente gebildet wird, maximal N_{truss} unterschiedliche f_{chain} zu wählen.

Wenn nun, wie zuvor beschrieben, einzelne Ketten reißen, so ist dies gleichbedeutend mit der Reduktion des Parameters $f_{\text{chain } j}$. Steigt die Kettenanzahl an, so muss auch $f_{\text{chain } j}$ ansteigen. Es ergibt sich daraus die Fragestellung wie $f_{\text{chain } j}$ zu wählen ist, so dass das makromechanische Ergebnis der Simulation beispielsweise mit dem Materialverhalten aus Experimenten identisch ist.

Auf Grund des Kettenreißen ist der Parameter $f_{\text{chain } j}$ nun nicht mehr konstant, sondern

hängt von der Prozessgeschichte ab, und kann beliebige, nicht negative Werte annehmen und wird infolgedessen in Abhängigkeit von $\lambda_{\text{chain}}^{\text{max}}$ ³ zu

$$f_{\text{chain } j} = f_{\text{chain } j}(\lambda_{\text{chain } j}^{\text{max}}) = \alpha_j(\lambda_{\text{chain } j}^{\text{max}}) f_{\text{chain } 0 j} \quad (7.2)$$

beschrieben. In Gleichung (7.2) ist $\alpha_j(\lambda_{\text{chain } j}^{\text{max}})$ eine Funktion, die das Verhältnis zwischen $f_{\text{chain } j}$ und dem dazugehörigen $\lambda_{\text{chain}}^{\text{max}}$ jedes Kettenbündels beschreibt. $f_{\text{chain } 0 j}$ definiert die Relation zwischen N und N_{truss} im undeformierten Zustand. In Abbildung 7.5 sind einige

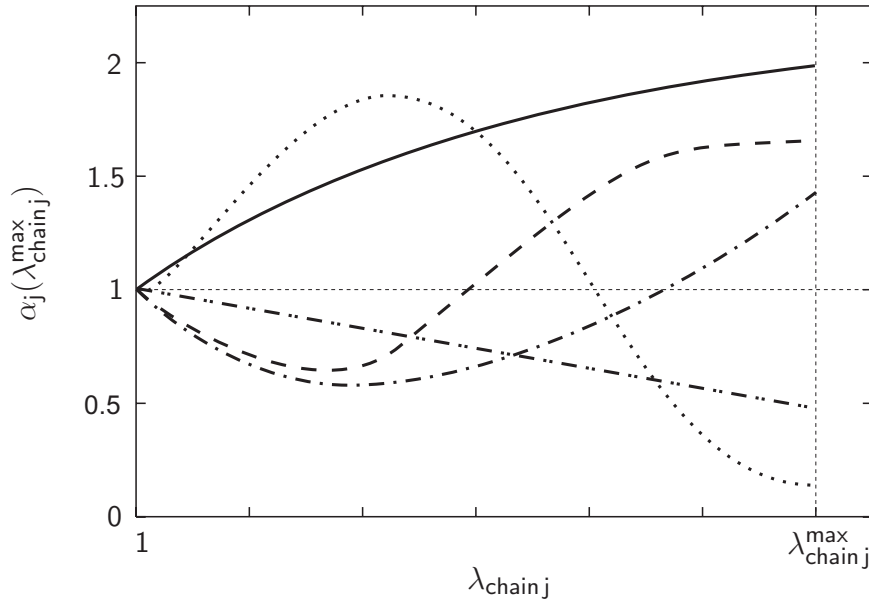


Abbildung 7.5. Schematische Darstellung zur Wahl möglicher $\alpha_j(\lambda_{\text{chain } j}^{\text{max}})$

Möglichkeiten zur Wahl von $\alpha_j(\lambda_{\text{chain } j}^{\text{max}})$ schematisch dargestellt. Dabei sind die einzelnen Funktionen $\alpha_j(\lambda_{\text{chain } j}^{\text{max}})$ auf 1 normiert worden. Es wird schnell deutlich, dass es nicht eindeutig ist, wie die Funktionen $\alpha_j(\lambda_{\text{chain } j}^{\text{max}})$ für ein bestimmtes Material zu wählen sind. Auf Grund der Tatsache, dass man in der Literatur nur sehr wenig Angaben über die Kettenanzahl in Abhängigkeit der Belastung findet, kann an dieser Stelle keine genaue Aussage über den Verlauf von $\alpha_j(\lambda_{\text{chain } j}^{\text{max}})$ beziehungsweise von $f_{\text{chain } j}$ getroffen werden. Zur genauen Bestimmung dieser Größen wird auf das folgende Kapitel verwiesen.

7.3.2 Zur Bestimmung von $f_{\text{chain } j}$ bzw. $\alpha_j(\lambda_{\text{chain } j}^{\text{max}})$ in Hinblick auf den Mullins-Effekt

In diesem Kapitel soll nun dargestellt werden, wie die einzelnen Funktionen $\alpha_j(\lambda_{\text{chain } j}^{\text{max}})$ und damit das Verhältnis zwischen $f_{\text{chain } j}$ und der Kettenstreckung $\lambda_{\text{chain } j}^{\text{max}}$ berechnet werden können. Dazu ist in Abbildung 7.6 (a) ein Zyklus eines uniaxialen Druckexperimentes dargestellt. Es handelt sich dabei um ein ungefülltes Nirtilgummi. Diese experimentellen Daten sind aus BERGSTRÖM & BOYCE 1998 entnommen. Um nun $\alpha_j(\lambda_{\text{chain } j}^{\text{max}})$ zu bestimmen, wird $f_{\text{chain } j}$ in jedem Iterationsschritt der nichtlinearen Finite-Elemente-Simulation neu

³Es wurde hier der Index "max" gewählt, da sich die Funktion α_j (vgl. Gleichung (7.2)) immer nur dann ändert, wenn sich die maximale Streckung ändert, die die Kette im Verlauf der Prozessgeschichte erfahren hat.

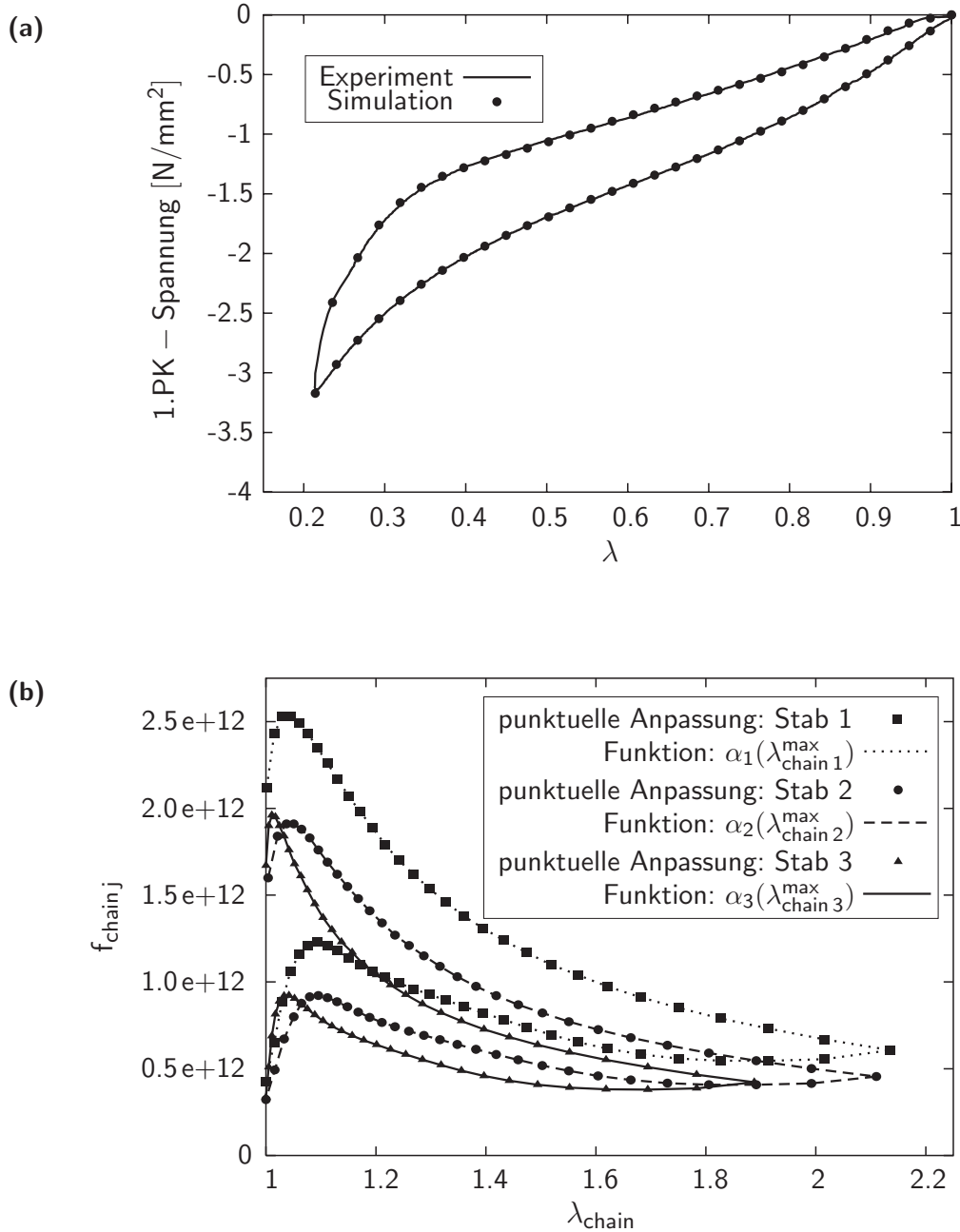


Abbildung 7.6. Schematische Darstellung zur Bestimmung von $\alpha_j(\lambda_{\text{chain } j}^{\max})$: (a) makro-mechanische Materialantwort eines uniaxialen Druckversuches und (b) errechnetes $f_{\text{chain},j}$ eines Stabelementes/Kettenbündels (punktuelle Anpassung sowie Anpassung durch errechnete Funktion $\alpha_j(\lambda_{\text{chain } j}^{\max})$)

berechnet, indem schrittweise das Ergebnis aus Experiment und Simulation abgeglichen wird. Das Ergebnis dieser Berechnung ist in Abbildung 7.6 (a) dargestellt. Es ist eine sehr zufriedenstellende Übereinstimmung zwischen den Experimenten und den Simulationen zu erkennen. Dabei ist der Grad der Übereinstimmung von der Genauigkeit des Abgleichprozesses zwischen Experiment und Simulation abhängig. Aus diesem Iterationsprozess erhält man schließlich für jeden Belastungsschritt und jedes Kettenbündel/Stabelement ein $f_{\text{chain},j}$, siehe Abbildung 7.6 (b). In dieser Abbildung ist beispielhaft die Entwicklung von $f_{\text{chain},j}$ von drei einzelnen Kettenbündeln einer Einheitszelle in Abhängigkeit von der Kettenstreckung aufgetragen.

Mit Hilfe der Fehlerquadratmethode lässt sich für jedes der 6 Kettenbündel/Stabelemente einer Einheitszelle ein Polynomansatz⁴ zu

$$\begin{aligned}
 \alpha_1(\lambda_{\text{chain } 1}) &= a_0 + a_1 \lambda_{\text{chain } 1} + a_2 \lambda_{\text{chain } 1}^2 + a_3 \lambda_{\text{chain } 1}^3 + a_i \lambda_{\text{chain } 1}^i + \dots + a_n \lambda_{\text{chain } 1}^n \\
 \alpha_2(\lambda_{\text{chain } 2}) &= b_0 + b_1 \lambda_{\text{chain } 2} + b_2 \lambda_{\text{chain } 2}^2 + b_3 \lambda_{\text{chain } 2}^3 + b_i \lambda_{\text{chain } 2}^i + \dots + b_n \lambda_{\text{chain } 2}^n \\
 &\vdots \\
 &\vdots \\
 &\vdots \\
 \alpha_6(\lambda_{\text{chain } 6}) &= f_0 + f_1 \lambda_{\text{chain } 6} + f_2 \lambda_{\text{chain } 6}^2 + f_3 \lambda_{\text{chain } 6}^3 + f_i \lambda_{\text{chain } 6}^i + \dots + f_n \lambda_{\text{chain } 6}^n \quad (7.3)
 \end{aligned}$$

für $n \geq 0$ berechnen. Auch für die drei Kettenbündel des oben beschriebenen uniaxialen Druckversuches wurde dies durchgeführt. In Abbildung 7.6 (b) sind die Funktionen der drei Kettenbündel dargestellt. Wie zu erkennen ist, sehen alle drei Funktionen qualitativ ähnlich aus, weisen jedoch quantitativ größere Unterschiede auf. Die Übereinstimmung zwischen der jeweiligen Funktion $\alpha_j(\lambda_{\text{chain } j}^{\max})$ und der dazu gehörigen Punkteschar erweist sich als sehr zufriedenstellend. Der Grad dieser Übereinstimmung ist abhängig von der Höhe des gewählten Polynomansatzes. In diesem Fall wurde der Grad des Polynoms zu $n = 9$ (vgl. Gleichung (7.3)) gewählt. Mit Hilfe dieser Funktionen lässt sich der Mullins-Effekt für eine dazugehörige makromechanische Streckung mit beliebiger Genauigkeit beschreiben.

Bemerkung 7.1. Da es natürlich numerisch aufwändiger ist, für alle sechs Kettenbündel einer Einheitszelle eine Funktion $\alpha(\lambda_{\text{chain}}^{\max})$ zu bestimmen, liegt die Überlegung nahe, zum Beispiel nur eine oder zwei Kettenbündel je Einheitszelle an die experimentellen Daten anzupassen.

Untersuchungen in dieser Richtung haben gezeigt, dass dies nur in Verbindung mit einer sehr hohen Anzahl von Einheitszellen funktioniert. Der Grund dafür sei an dieser Stelle beschrieben. Wird ein relativ grobes Netz verwendet und beispielsweise immer nur ein Kettenbündel je Einheitszelle dem zuvor beschriebenen Abgleichprozess unterzogen, stellen sich höchst anisotrope Deformationsfiguren des gesamten Netzes ein. Um diesem Verhalten, was auf der geringen Stabelementanzahl zurück zu führen ist, entgegen zu wirken, ist es notwendig sehr viel feinere Netze zu verwenden. Die so entstehende, hohe Elementanzahl führt zu einer Art Homogenisierung⁵, so dass das verformte Netz keine anisotropen Deformationsfiguren aufweist. Vergleicht man jedoch die Rechenzeiten für ein grobes Netz (Anpassung aller sechs Kettenbündel je Einheitszelle) mit einem zuvor beschriebenen feinen Netz (Anpassung eines Kettenbündel je Einheitszelle), so wird sehr schnell deutlich, dass es keinen Sinn macht ein feines Netz zu wählen, da die Rechenzeit des feinen Netzes ein Vielfaches der Rechenzeit des groben Netzes beträgt.

Aus physikalischer Hinsicht ist es auch nicht unbedingt sinnvoll nur einzelne Kettenbündel anzupassen, da dies gleichbedeutend mit dem Kettenreißen bzw. Wiederverbinden ist. Ein solches Verhalten ist in einem realem Polymermaterial nicht zu erwarten, hier reißen immer sehr viel mehr Ketten auf einmal. ■

Im Allgemeinen will man jedoch das Materialverhalten bei mehreren Zyklen mit unterschiedlichen maximalen Streckungen durchführen. In Abbildung 7.7 ist ein solches

⁴Aus Gründen der Übersicht wurde in Gleichung (7.3) auf den Index "max", wie er beispielsweise in Gleichung (7.2) verwendet wurde, verzichtet.

⁵Ein ähnliches Verhalten wurde schon in Kapitel 5.2.3 beobachtet und ausführlich diskutiert.

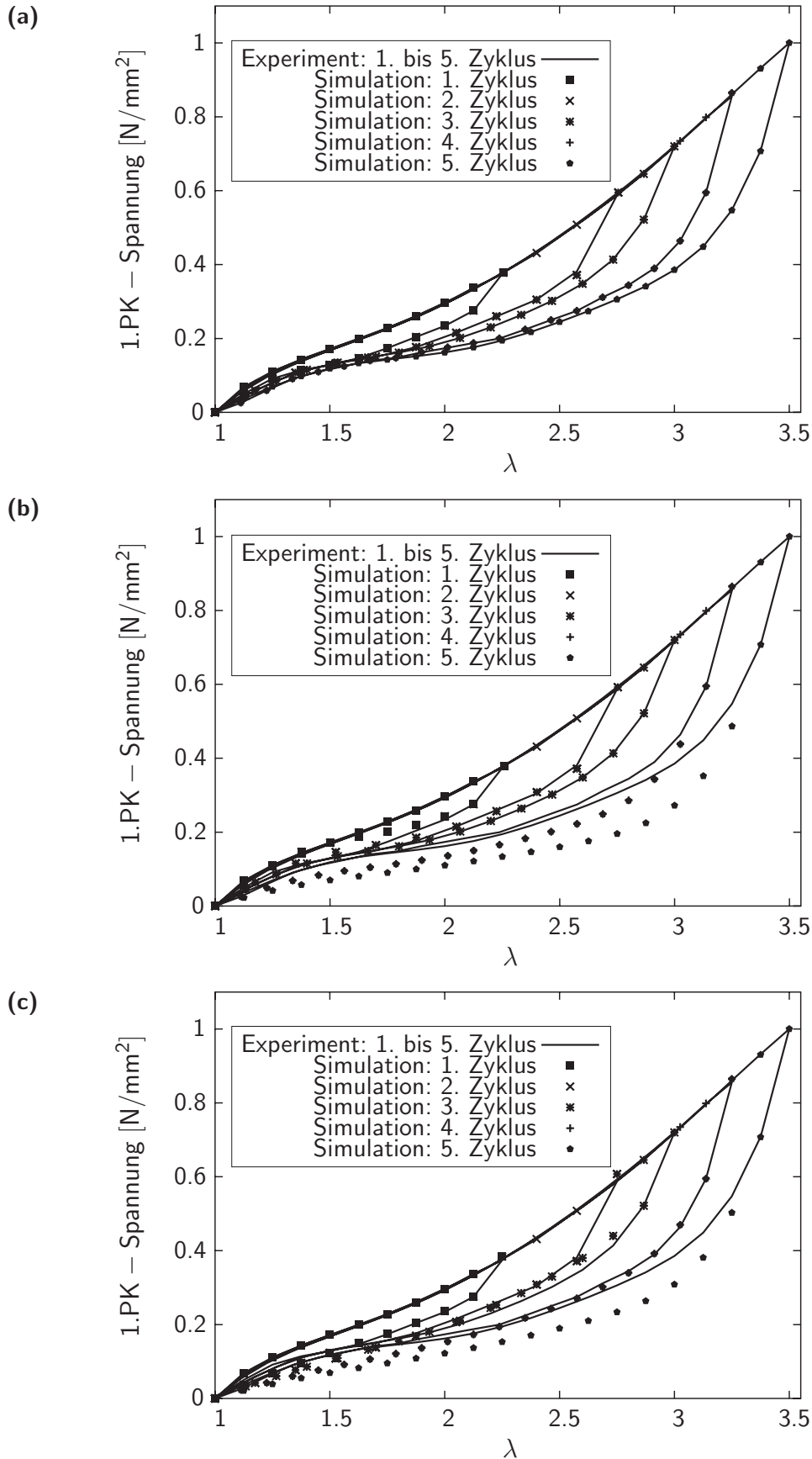


Abbildung 7.7. Uniaxiale Zugexperimente, Vergleich zwischen Experiment und Simulation: (a) Abgleichprozess für *jeden* Zyklus, (b) Abgleichprozess für eine, *ohne* Wichtungsfaktoren, gemittelte Referenzrechnung und (c) Abgleichprozess für eine, *mit* Wichtungsfaktoren, gemittelte Referenzrechnung

Beispiel dargestellt. Dabei handelt es sich um ein Naturgummi, der mit 25vol% Ruß gefüllt (NR25) ist. Die experimentellen Daten (der maximale Spannungswert wurde auf eins normiert) sind MARCKMANN ET AL. 2002 entnommen. Die Probe wird nacheinander bis $\lambda = 2.25$ (1. Zyklus), $\lambda = 2.75$ (2. Zyklus), $\lambda = 3.0$ (3. Zyklus), $\lambda = 3.25$ (4. Zyklus) und $\lambda = 3.5$ (5. Zyklus) belastet. Es ist sehr aufwändig, wenn für *jeden* Zyklus der oben beschriebene Anpassungsprozess durchgeführt wird. Dennoch wurde an dieser Stelle zunächst so verfahren, und in Abbildung 7.7 (a) ist das Ergebnis dieser Simulationen im Vergleich zu den Experimenten dargestellt. Es ist eine sehr gute Übereinstimmung zu erkennen.

Wie man erkennen kann, ist der zuvor beschriebene Abgleichprozess für *jeden* Belastungszyklus relativ zeitintensiv. Der Vorteil dieses Vorgehens jedoch liegt darin begründet, dass man zum einen eine sehr genaue Übereinstimmung der makroskopischen Spannungen zwischen Experiment und Simulation erhält. Zum anderen besteht die Möglichkeit, die Entwicklung der Kettenanzahl eines Netzwerkes in Abhängigkeit der makroskopischen Streckung in Bezug auf das Materialverhalten realistisch darzustellen.

Um dem Nachteil des relativ hohen Zeitaufwands entgegenzuwirken wird hier eine zweite Methode zur Bestimmung der Funktionen $\alpha_j(\lambda_{\text{chain } j}^{\max})$ beschrieben. Dazu wird zunächst das Mittel zwischen den einzelnen, in Abbildung 7.7 (a) dargestellten, Zyklen zu

$$\alpha_j = \frac{1}{m} \sum_{i=1}^m \alpha_{ji}, \quad (7.4)$$

gebildet, wobei m die Anzahl der Zyklen darstellt. Für diesen gemittelten Zyklus werden mit Hilfe des zuvor beschriebenen Prozesses die einzelnen Funktionen $\alpha_j(\lambda_{\text{chain } j}^{\max})$ bestimmt⁶. Unter Verwendung dieser Funktionen können dann alle Zyklen, in diesem Fall fünf, berechnet werden. In Abbildung 7.7 (b) ist das Ergebnis im Vergleich mit den experimentellen Daten dargestellt. Wie zu erwarten ist, sind einige kleinere Abweichungen zwischen den Experimenten und den Simulationen zu erkennen.

Um die zuvor beschriebenen Abweichungen zu steuern, ist es möglich den gemittelten Zyklus mit Hilfe von Wichtungsfaktoren, mit denen die einzelnen, zu mittelnden Zyklen multipliziert werden, zu berechnen:

$$\alpha_j = \frac{1}{m} \sum_{i=1}^m w_i \alpha_{ji}. \quad (7.5)$$

In Gleichung (7.5) beschreibt w den Wichtungsfaktor des jeweiligen Zyklus, m ist analog zu Gleichung (7.4) definiert. In Abbildung 7.7 (c) ist das Ergebnis solcher mit Wichtungsfaktoren gemittelter Simulationen dargestellt. Es wird deutlich, dass die einzelnen Zyklen insgesamt im Vergleich zu den Ergebnissen in Abbildung 7.7 (b) eine bessere Übereinstimmung mit den experimentellen Daten aufweisen.

Welche dieser zwei Prozeduren man benutzt, hängt von dem Ziel ab, das man mit diesen Simulationen verfolgt. Um das Entwicklungsverhalten der Kettenanzahl zu untersuchen bietet sich die erste Methode (Anpassung aller Zyklen) an. Hier würde die zweite Methode zu Ergebnissen führen, die nicht genau genug sind. Um jedoch, wie es

⁶Diese Berechnung wird im folgenden Text Referenzsimulation genannt.

im Ingenieurwesen der Fall ist, Bauteile zu bemessen, genügt es, die zweite Methode anzuwenden. Da bei den folgenden Untersuchungen in erster Linie das Verhalten der Polymerketten auf der Mikroebene von Interesse ist, werden die folgenden Simulation mit Hilfe der ersten, hier dargestellten Methode, durchgeführt.

Bemerkung 7.2. Gleichung (7.4) und (7.5) stellen nur zwei mögliche Ansätze dar, die einzelnen Zyklen zu mitteln bzw. zu wichten. In der Literatur sind eine Vielzahl von Möglichkeiten zur Mittelung bekannt. Im Rahmen dieser Arbeit wurde mit zwei weiteren Wichtungen gearbeitet, die zu vielversprechenden Ergebnissen führen. Da die ausführliche Beschreibung beider Methoden inklusive Ergebnisse den Rahmen dieser Arbeit sprengen würde, werden sie an dieser Stelle nur kurz durch Formeln angegeben und beschrieben.

Bei der ersten Mittelung handelt es sich um das so genannte geometrische Mittel. Das geometrische Mittel ist die Wurzel aus dem Produkt der Messwerte, es ist im Weiteren ein geeignetes Maß für Größen, von denen das Produkt anstelle der Summe interpretierbar ist:

$$\alpha_j = \sqrt[m]{\prod_{i=1}^m \alpha_{ji}}. \quad (7.6)$$

Als weitere Mittelung ist auch das so genannte harmonische Mittel geeignet

$$\alpha_j = \frac{m}{\sum_{i=1}^m \frac{1}{\alpha_{ji}}}. \quad (7.7)$$

Dieses Mittel bietet sich auch als Maß für Größen an, die durch einen Bezug auf eine Einheit definiert sind.

Die beiden oben beschriebenen Ansätze stellen Mittelungen dar, die noch nicht gewichtet wurden, was aber grundsätzlich möglich ist und im Zusammenhang mit dieser Arbeit auch durchgeführt wurde. ■

7.4 Numerische Simulationen - Validierung

Wie zuvor in Kapitel 7.3 beschrieben, basiert der hier vorgestellte Ansatz darauf, dass, wie auch im realen Polymer, die Ketten aufreißen und sich wieder verbinden. Um dieses Verhalten genauer zu untersuchen, werden zunächst einige qualitative Simulationen durchgeführt, die den Einfluss der einzelnen Ketten auf der Mikroebene und auf das gesamte makroskopische Netzwerk verdeutlichen sollen. In einem zweiten Schritt wird das Modell validiert, indem es mit experimentellen Daten verglichen wird.

7.4.1 Allgemeine Simulationen

Es wird zunächst danach gefragt, wie die Kettenanzahl auf der Mikroebene im Laufe einer Belastungsgeschichte zu wählen ist, so dass man beispielsweise ein Materialverhalten, wie es in Abbildung 7.8 dargestellt ist, wiedergeben kann.

Da in diesem Teil der Arbeit der hier vorgestellte Ansatz zunächst qualitativ untersucht werden soll, wird ein experimentelles Ergebnis verwendet, das für eine maximale, globale Netzwerkstreckung von $\lambda = 3.5$, auf einen Spannungswert von 4.0 N/mm^2 normiert wurde. Bei diesem aus MARCKMANN ET AL. 2002 entnommenen Experiment handelt es sich um einen uniaxialen Deformationszustand. Das Material ist ein mit 25vol% Ruß gefüllter Naturgummi (NR25). In Abbildung 7.8 sind zum einen experimentelle Daten als auch das Ergebnis der Simulation dargestellt. Dabei basiert dieses Simulationsergebnis auf unterschiedlichen Vorauswahlen transienter Ketten.

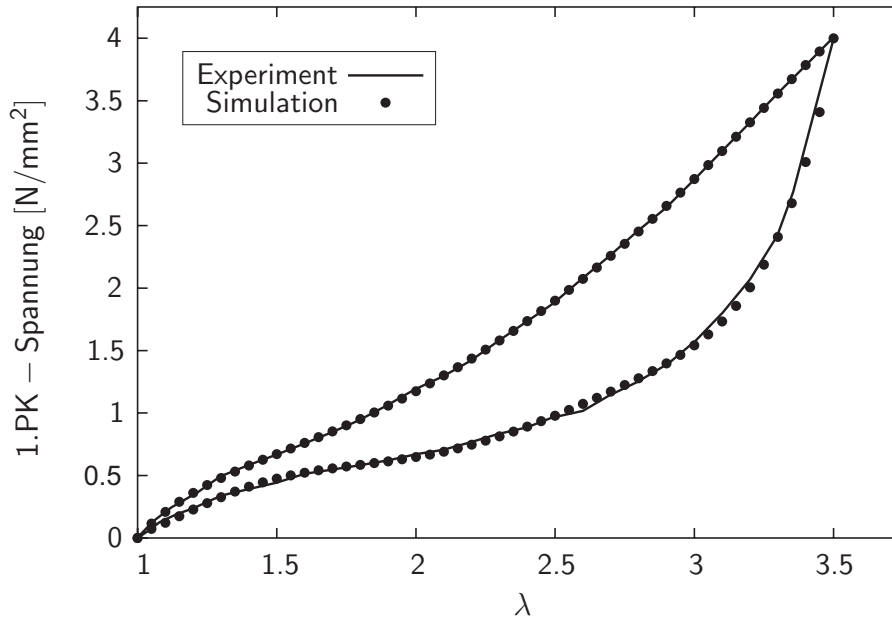


Abbildung 7.8. Uniaxialer Zugversuch: Vergleich zwischen Experiment und Simulation

Auf Grund der Tatsache, dass es unbekannt ist, wie sich die Kettenanzahl während eines Deformationsvorganges entwickelt, wird in diesem Abschnitt f_{chain_j} , und somit auch $\alpha_j (\lambda_{\text{chain}_j}^{\text{max}})$ wie in Kapitel 7.3.2 beschrieben, für jeden Zyklus einzeln berechnet. Die Ergebnisse dieser Simulationen sind ebenfalls in Abbildung 7.8 (gepunktete Kurve) dargestellt. Für die im Folgenden beschriebenen Simulationen werden die Parameter wie in Tabelle 7.1 dargestellt gewählt.

(a)	$f_{\text{chain}} = N/N_{\text{truss}} [-]$	vgl. Text	$n [-]$	5	$k [\text{Nmm/K}]$	$1.380662 \cdot 10^{-20}$
	TA [-]	4	$\gamma [-]$	1	$\Theta [\text{K}]$	273
	$K [\text{N/mm}^2]$	10^5	$N [\text{mm}^{-3}]$	vgl. Text		
(b)	$E_f [\text{N/mm}^2]$	1000.0	$\nu_f [-]$	0.3		

Tabelle 7.1. Verwendete Parameter ($N_{\text{truss}} = 9534 \text{ mm}^{-3}$): (a) Matrixmaterial und (b) Füllpartikel

Bei der ersten Simulation⁷ wird davon ausgegangen, dass *alle* Ketten reißen und sich wieder verbinden können.

In Abbildung 7.9 (a) ist die Entwicklung der Kettenanzahl in einem einzelnen Stabelement in Abhängigkeit von der Kettenstreckung λ_{chain} dargestellt. Es ist zu erkennen, dass zunächst die Kettenanzahl im Bereich kleiner Streckungen abfällt. Wird der Stab weiter gestreckt, nimmt die Kettenanzahl wieder zu und dann bei steigender Belastung wieder ab. Verfolgt man den Entlastungspfad, so nimmt die Kettenanzahl zunächst weiter stark ab. Im Bereich moderater Streckungen verringert sich der Kettenabbau, so dass sich ei-

⁷Im folgenden Text mit MS1 abgekürzt

ne Art Plateau bildet, bis die Anzahl der Ketten im Bereich geringer Streckungen noch einmal stark ansteigt. Nachdem der Belastungszyklus abgeschlossen ist, ist eine Differenz der Kettenanzahl zwischen dem Startpunkt (Anfang des Belastungspfades) und dem Endpunkt (Ende des Entlastungspfades) zu erkennen. Da dieser Wert die Anzahl der endgültig gerissenen Ketten beschreibt, ist er gleichzeitig ein Maß für die im Netzwerk zurückbleibende Endschädigung. Abbildung 7.9 (b) beschreibt die Entwicklung der Kettenanzahl des gesamten Netzwerkes in Abhängigkeit der makromechanischen Streckung λ . Der qualitative Verlauf der Kurve ist mehr oder minder identisch mit dem des einzelnen Stabes. Das aus dieser Simulation (MS1) resultierende, makromechanische Ergebnis ist in Abbildung 7.8 dargestellt. Wie zu erkennen ist, ist die Übereinstimmung zwischen Experiment und Simulation sehr gut.

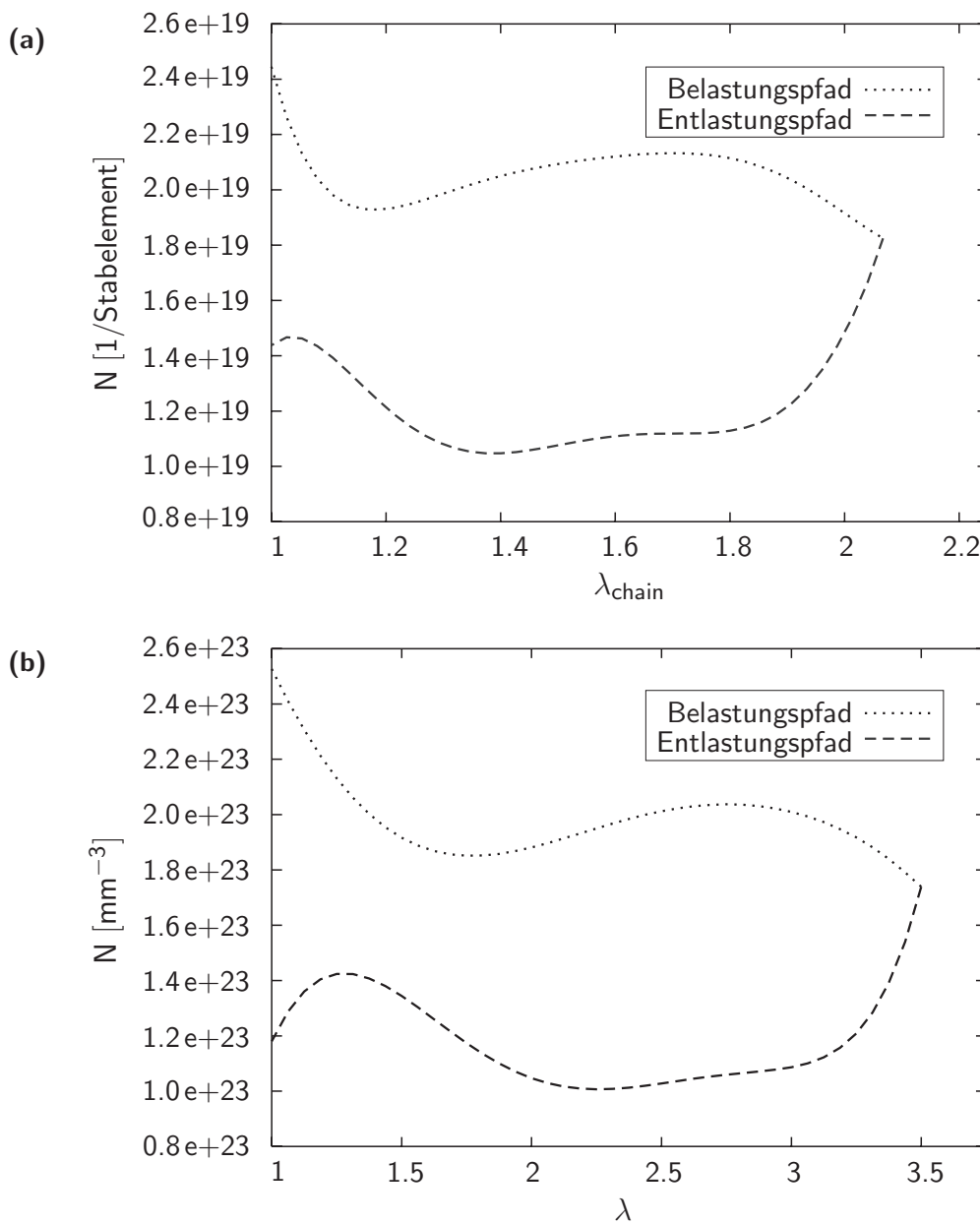


Abbildung 7.9. Simulation des Mullins-Effektes MS1: (a) Entwicklung der Kettenanzahl in einem einzelnen Stabelement und (b) Entwicklung der Kettenanzahl bezüglich des gesamten Netzwerkes

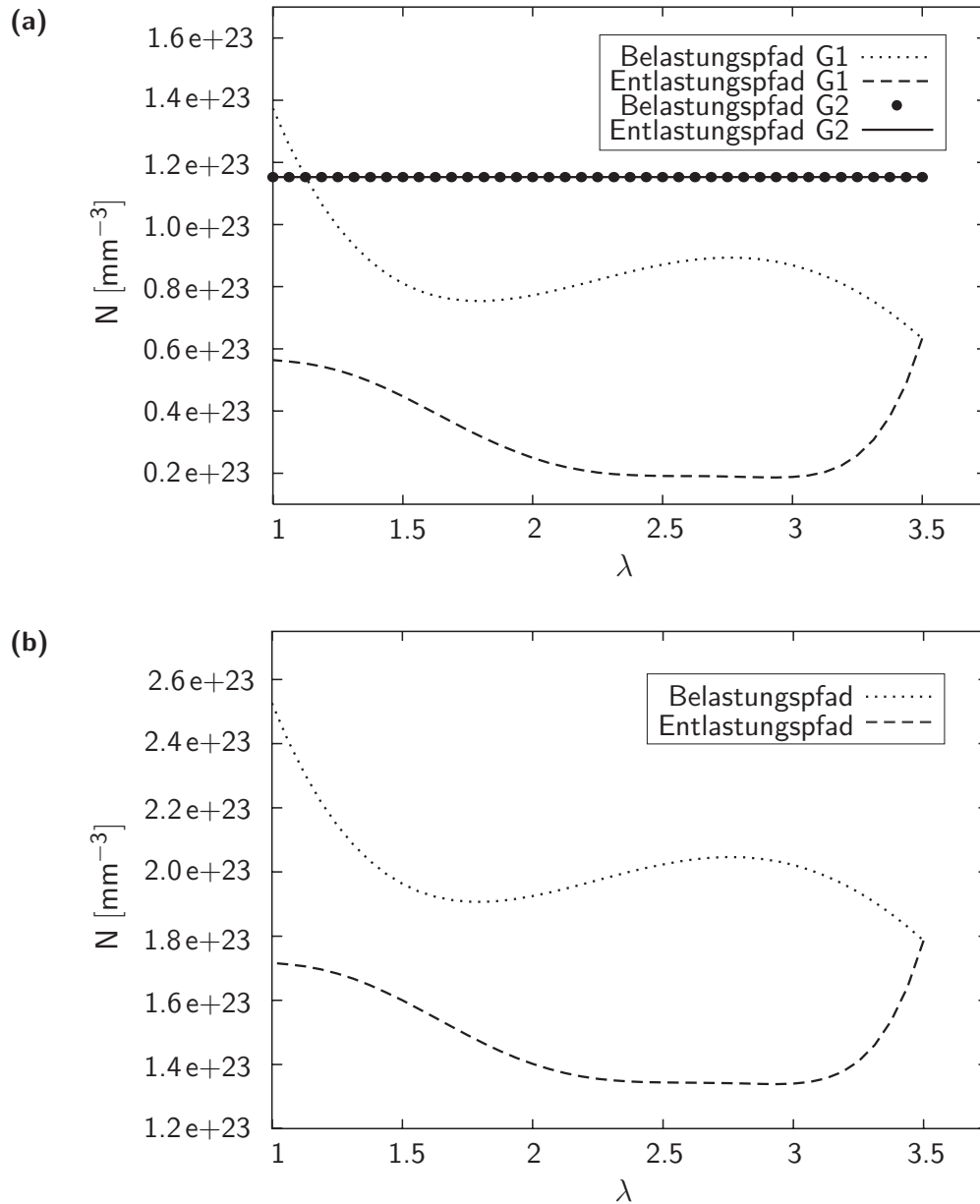


Abbildung 7.10. Simulation des Mullins-Effektes MS2: (a) Entwicklung der Kettenanzahl in den Gruppen G1 und G2 und (b) Entwicklung der Kettenanzahl bezüglich des gesamten Netzwerkes

In einer zweiten Simulation⁸ werden die Stabelemente in zwei Gruppen gleicher Anzahl geteilt. Bei der zweiten Gruppe G2 wurde die Kettenanzahl konstant gehalten, und die Kettenanzahl der ersten Gruppe G1 wurde so angepasst, dass das makromechanische Materialverhalten mit dem Experiment übereinstimmt, siehe Abbildung 7.8. Die dazugehörigen Entwicklungen der Kettenanzahl sind in Abbildung 7.10 dargestellt. Abbildung 7.10 (a) zeigt die Entwicklung der Ketten in den zwei Kettengruppen. Die Kettenanzahl der ersten Gruppe zeigt einen vergleichbaren Verlauf wie in der ersten Simulation MS1. In Abbildung 7.10 (b) ist wiederum der Verlauf der Kettenanzahl des gesamten Netzwerkes in Abhängigkeit von der Streckung für das gesamte Netzwerk dargestellt. Auch hier findet sich ein ähnlicher Kurvenverlauf, wie bei der ersten Gruppe G1, wieder.

⁸Im folgenden Text mit MS2 abgekürzt

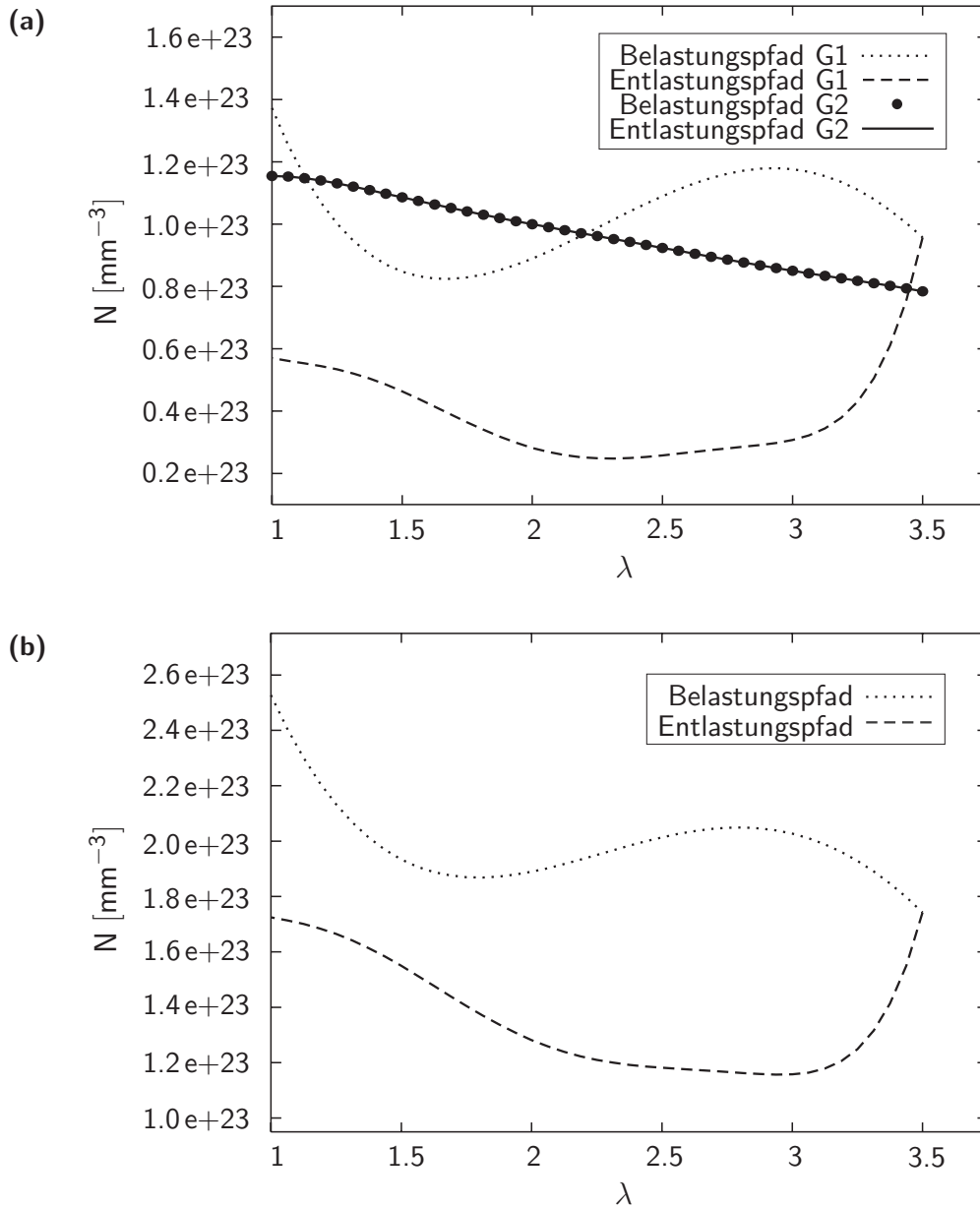


Abbildung 7.11. Simulation des Mullins-Effektes MS3: (a) Entwicklung der Kettenanzahl in den Gruppen G1 und G2 und (b) Entwicklung der Kettenanzahl bezüglich des gesamten Netzwerkes

Bei der dritten Simulation⁹ werden die Ketten wiederum in zwei gleich große Gruppen geteilt. Jedoch wird nun die Anzahl der Ketten in der zweiten Gruppe nach und nach verringert. Die Kettenanzahl der ersten Gruppe dagegen wurde so gewählt, dass das makromechanische Materialverhalten mit dem Experiment übereinstimmt (vgl. Abbildung 7.8). Abbildung 7.11 stellt die dazugehörigen Entwicklungspfade der Kettenanzahlverläufe dar. Wie man in (a) erkennen kann, reißen die Ketten der ersten Gruppe ähnlich wie in Simulation MS2, jedoch verbinden sich dann mehr Ketten als in der ersten Gruppe von Simulation MS2. Dies liegt darin begründet, dass in der zweiten Gruppe von Simulation MS3 Ketten kontinuierlich reißen, wohingegen in Simulation MS2 die Ketten der Gruppe G2 konstant gehalten werden.

⁹Im folgenden Text mit MS3 abgekürzt

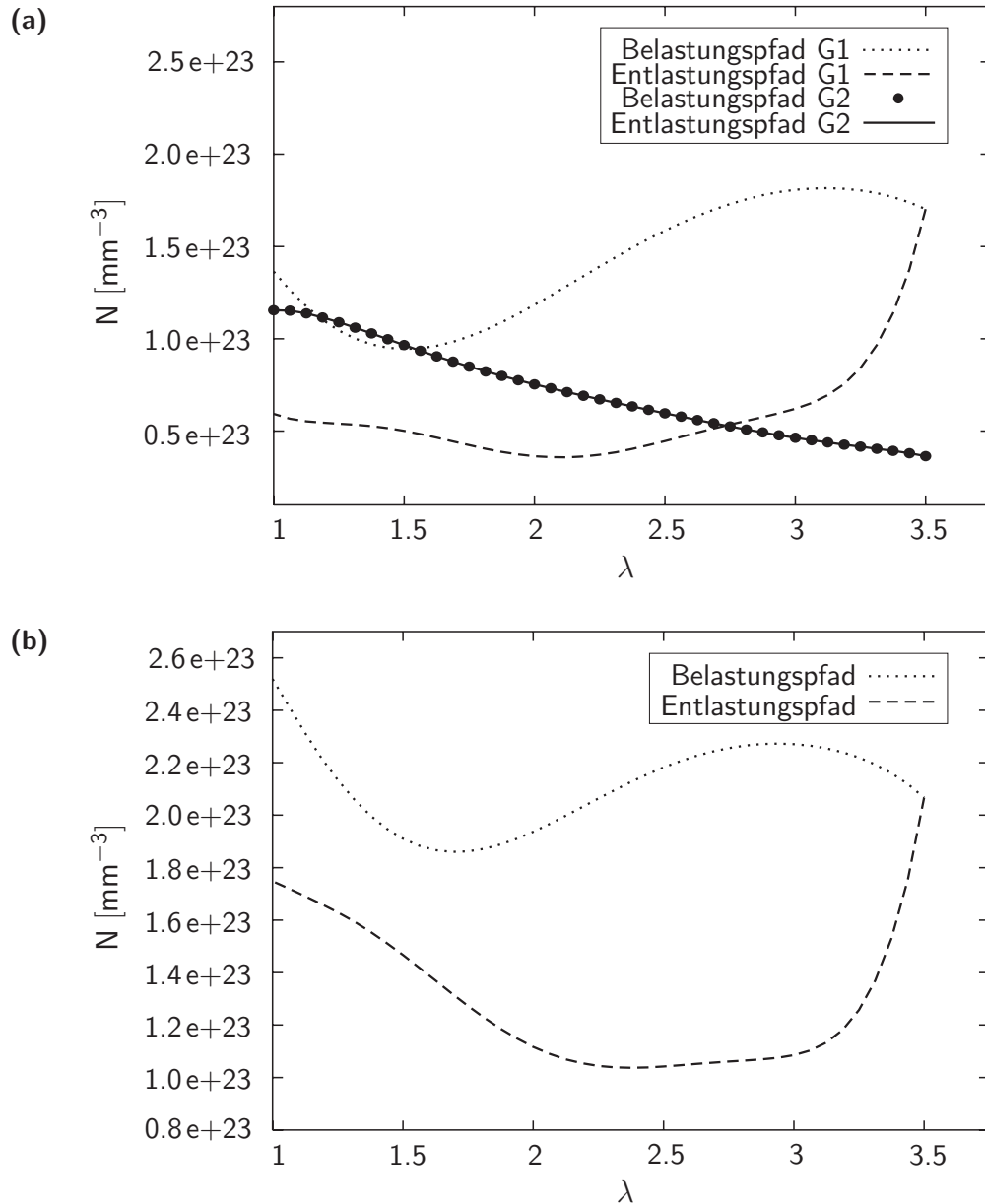


Abbildung 7.12. Simulation des Mullins-Effektes MS4: (a) Entwicklung der Kettenanzahl in den Gruppen G1 und G2 und (b) Entwicklung der Kettenanzahl bezüglich des gesamten Netzwerkes

Reißen die Ketten der zweiten Gruppe in einem noch stärkerem Maße, siehe vierte Simulation¹⁰, so wird der oben beschriebene Effekt verstärkt (vgl. Abbildung 7.12 (a)). Das starke Reißen der Ketten in der zweiten Gruppe wirkt sich sofort in ein starkes Ansteigen der Kettenanzahl von Gruppe G1 aus. Auch hier ist eine deutliche Abhängigkeit der beiden Gruppen untereinander zu erkennen. Die Kettenanzahl des gesamten Netzwerkes, siehe Abbildung 7.12 (b), weist einen deutlich unterschiedlichen Verlauf im Vergleich zu den anderen Simulationen MS1 bis MS3 auf.

In Abbildung 7.13 sind noch einmal die Kettenanzahlverläufe aller Simulationen MS1 bis MS4 dargestellt. Alle vier Simulationen haben gemeinsam, dass die Netzwerke im unbelasteten Zustand eine identische Kettenanzahl aufweisen. Je nach Vorauswahl

¹⁰Im folgenden Text mit MS4 abgekürzt

der verschiedenen Kettengruppen unterscheiden sich dann die Verläufe teils erheblich.

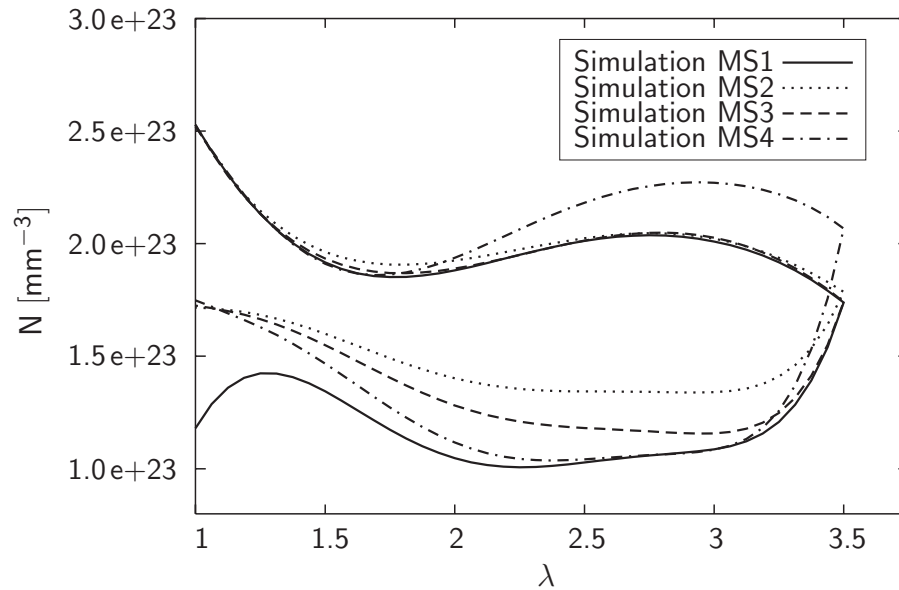


Abbildung 7.13. Simulation des Mullins-Effektes MS1 bis MS4: Entwicklung der Kettenanzahl bezüglich des gesamten Netzwerkes

So fällt bei der Simulation MS1 auf, dass nach Beendigung der Berechnung eine relativ große Kettenanzahl gerissen ist, was den hohen Schädigungsgrad unterstreicht. Bei den Simulationen MS2, MS3 und MS4 ist die Anzahl der gerissenen Ketten am Ende der Berechnungen geringer und weist bei diesen Simulationen einen identischen Wert auf. Bei allen vier Simulationen zeigt sich jedoch, dass diese untereinander stark abweichen. Dies scheint auch verständlich, da bei jeder Berechnung unterschiedliche Ketten vorausgewählt wurden und demzufolge die Entwicklung der Kettenanzahl natürlich jeweils unterschiedlich ist.

Vergleicht man die Experimente mit den Simulationen, siehe Abbildung 7.8, so zeigen diese, unabhängig von der Kettenanzahlentwicklung auf der Mikroebene, eine hervorragende Übereinstimmung. Da, wie schon zuvor angedeutet, bis heute über die Kettenanzahlentwicklung in Abhängigkeit der Belastungsgeschichte praktisch keine Informationen vorliegen, können an dieser Stelle unterschiedliche Vorauswahlen zum Reißen und Verbinden der Ketten getroffen werden. Aus diesem Grunde wird in den Simulationen des folgenden Kapitels davon ausgegangen, dass alle Ketten, auch die, die senkrecht zur Belastungsrichtung ausgerichtet sind, reißen und sich wieder verbinden können.

Bemerkung 7.3. Da in dieser Arbeit davon ausgegangen wird, dass *alle* Ketten reißen, bedeutet dies, dass es nur möglich ist den Mullins-Effekt im Sinne eines *isotropen* Materialverhaltens zu simulieren.

Aus der Literatur (vgl. PAWELSKI 2001) ist allerdings bekannt, dass der Mullins-Effekt im Allgemeinen ein *anisotroper* Effekt ist. Dies bedeutet für den hier vorgestellten Ansatz, dass nur bestimmte Ketten im Laufe eines Zyklus reißen können. Dies wäre beispielsweise durch die Einführung kritischer Kettenwerte wie $F_{\text{chain}}^{\text{krit}}$ oder $\lambda_{\text{chain}}^{\text{krit}}$, die nur bei den maximal belasteten Ketten auftreten und somit diese kennzeichnen, zu realisieren. ■

7.4.2 Validierung des Modells: Idealisierter Mullins-Effekt

Wie schon zuvor im Text ausgeführt, gilt die Aufmerksamkeit in diesem Kapitel dem idealisierten Mullins-Effekt. Da es aber nur sehr schwer möglich ist diesen Effekt, ohne beispielsweise Hysteresephänomene, experimentell zu erfassen, bedienten sich Autoren unterschiedlicher Methoden, um dennoch experimentelle Daten für den idealisierten Mullins-Effekt zu erhalten.

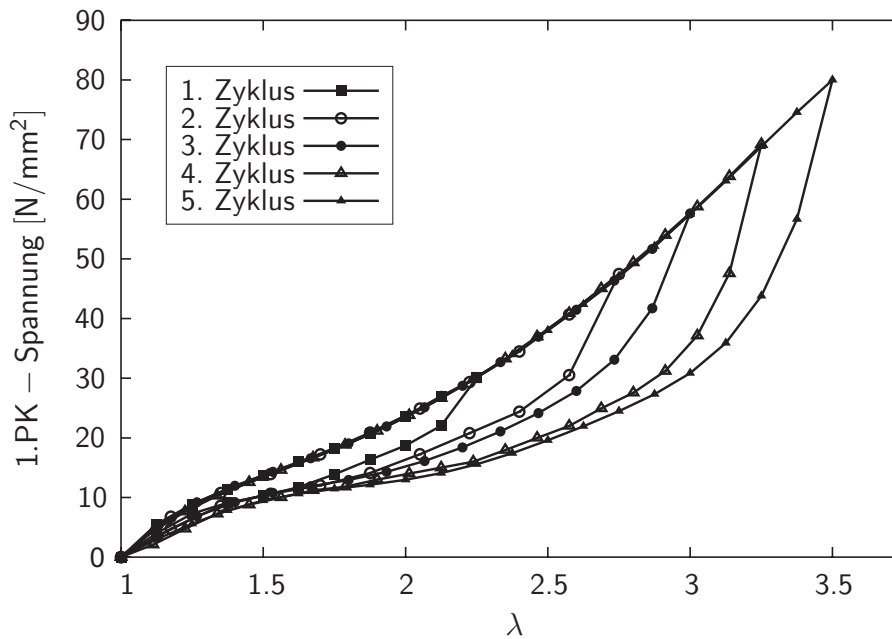


Abbildung 7.14. Darstellung der uniaxialen Zugexperimente

Die hier benutzten experimentellen Daten sind MARCKMANN ET AL. 2002 entnommen. Hier werden die Ent- und Belastungspfade der originalen experimentellen Daten durch Transformieren in den Koordinatenursprung verschoben, siehe auch CHAGNON ET AL. 2002. Somit ist das dadurch erhaltene Materialverhalten frei von Kriecheffekten. Allerdings sind diese Daten eher qualitativen Charakters. Dennoch sind sie gut geeignet, den hier vorgestellten Ansatz zu validieren. In Abbildung 7.14 sind die experimentellen Daten dargestellt. Das Material ist ein mit 25vol% Partikel gefüllter Naturgummi (NR25). Die bei maximaler Streckung ($\lambda_{\max} = 3.5$) erreichte Spannung wurde auf einen Wert von 80.0 N/mm^2 normiert. Es ist deutlich der typische idealisierte Mullins-Effekt zu erkennen. Zur Simulation dieser Experimente werden die in Tabelle 7.2 abgebildeten Parameter verwendet.

(a)	$f_{\text{chain}} = N/N_{\text{truss}} [-]$	vgl. Text	$n [-]$	5	$k [\text{Nmm/K}]$	$1.380662 \cdot 10^{-20}$
	TA [-]	4	$\gamma [-]$	1	$\Theta [\text{K}]$	273
	$K [\text{N/mm}^2]$	10^8	$N [\text{mm}^{-3}]$	vgl. Text		
(b)	$E_f [\text{N/mm}^2]$	4047.0	$\nu_f [-]$	0.3		

Tabelle 7.2. Verwendete Parameter ($N_{\text{truss}} = 37064 \text{ mm}^{-3}$): (a) Matrixmaterial und (b) Füllpartikel

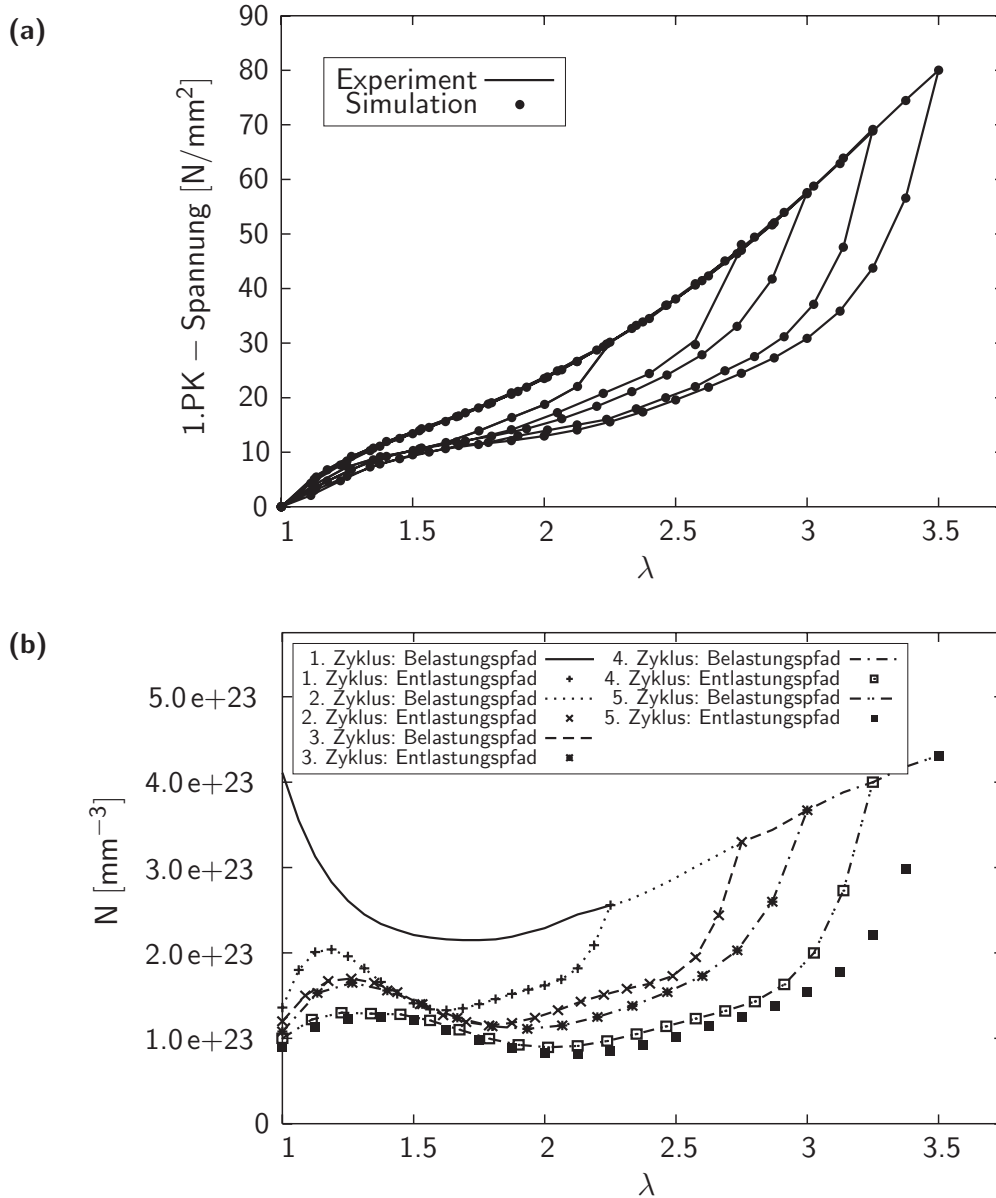


Abbildung 7.15. Simulation des *idealisierten* Mullins-Effektes: (a) Vergleich zwischen Experiment und Simulation und (b) Entwicklung der Kettenanzahl bezüglich des gesamten Netzwerkes

Um die Entwicklung von $\alpha_j(\lambda_{\text{chain } j}^{\max})$, $f_{\text{chain } j}$ und damit auch N besser untersuchen zu können, werden alle 5 Zyklen einzeln an die Experimente angepasst. In Abbildung 7.15 (a) ist das experimentell ermittelte Materialverhalten dem aus den Simulationen gegenübergestellt. Wie zu erkennen ist, ist die Übereinstimmung sehr genau. Dieser Effekt ist auch in Kapitel 7.3.2 beschrieben. Viel interessanter ist jedoch die Entwicklung der Kettenanzahl während der gesamten Simulation, siehe Abbildung 7.15 (b). Zunächst fällt die Anzahl der Ketten stark ab, bis sie wieder leicht ansteigt. Wird die Probe wieder entlastet, so sinkt zunächst die Kettenanzahl und steigt dann, kurz bevor der Belastungszyklus abgeschlossen ist, wieder an. Die folgenden vier Kurvenverläufe sind qualitativ gesehen ähnlich den zuvor beschriebenen. Es fällt weiterhin auf, dass die Kettenanzahl am Ende des Belastungspfades des letzten Zyklus einen höheren Wert aufweist als zu Beginn der Simulationen. Dies scheint zunächst unlogisch, kann

aber durchaus aus physikalischer Hinsicht erklärt werden. Reißt eine Kette, so entstehen maximal zwei neue, kürzere Ketten, da beide Kettenenden sich jeweils mit einem neuen Vernetzungspunkt verbinden. Nun ist es nicht so, dass, wenn N Ketten reißen, $2 \cdot N$ neue Ketten entstehen, da sich einige Kettenenden nicht wieder verbinden. Aber als Gesamtes betrachtet ist es möglich, dass letztlich mehr als N Ketten vorhanden sind und somit die Kettenanzahl am Ende höher ist als am Anfang des Experimentes bzw. der Simulation.

Des Weiteren ist zu erkennen, dass die Kettenanzahl am Ende jedes Zyklus kontinuierlich geringer wird. Auch dies ist unter physikalischer Betrachtungsweise ein sinnvolles Verhalten, da das Material bei zunehmender Anzahl von Belastungszyklen in Kombination mit steigenden maximalen Streckungen immer stärker geschädigt wird.

Zusammenfassend kann herausgestellt werden, dass es mit dem hier dargestellten Ansatz sehr gut möglich ist, den idealisierten Mullins-Effekt zu simulieren. Auch die Entwicklung der Kettenanzahl ist unter physikalischem Gesichtspunkt sinnvoll. Mit dieser Methode ist man in der Lage, die experimentellen Daten beliebig genau wiederzugeben. Unter dem Gesichtspunkt des Rechenaufwandes ist es durchaus gerechtfertigt, eine etwas geringere Genauigkeit anzustreben, die aber immer noch zu sehr zufriedenstellenden Ergebnissen führt (vgl. Kapitel. 7.3.2).

7.4.3 Validierung des Modells: Nichtidealisierte Mullins-Effekt

In diesem Abschnitt wird die Leistungsfähigkeit der vorstellten Methode in Bezug auf das Simulieren des nichtidealisierten Mullins-Effektes dargestellt. Dazu soll der nichtidealisierte Mullins-Effekt, der im Allgemeinen ratenabhängig ist, mit dem zuvor beschriebenen Modell zur Beschreibung des idealisierten Mullins-Effektes (ratenunabhängig) simuliert werden. Dazu wird der Ansatz mit einigen Experimenten, die der Arbeit BERGSTRÖM & BOYCE 1998 entnommen sind, verglichen.

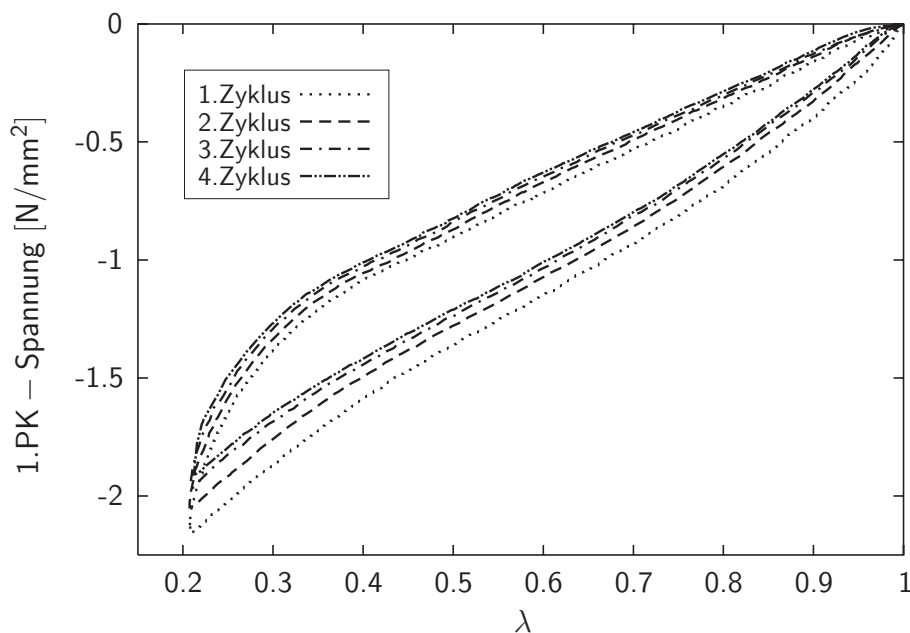


Abbildung 7.16. Uniaxiale Druckexperimente: Chloroprenkautschuk unter zyklischer Belastung

In einem ersten Schritt wird das Modell mit einem Chloroprenkautschuk, gefüllt mit sieben Volumenprozent Ruß N600, verglichen. Die Partikel des Rußes haben einen durchschnittlichen Durchmesser von 60 nm, die Mikrostruktur des Materials ist in Abbildung (2.9) (c) abgebildet. Es ist zu erkennen, dass die Partikel eine kugelhähnliche Form aufweisen, die sich ab einem bestimmten Volumenanteil zu Cluster vereinigen. In Abbildung 7.16 ist das Materialverhalten des oben beschriebenen Chloroprenkautschuks unter zyklischer Belastung dargestellt. Es handelt sich hierbei um uniaxiale Druckexperimente. Zur detaillierten Durchführung der Experimente siehe BERGSTRÖM 1999. Das oben abgebildete Materialverhalten zeigt die typischen Eigenschaften des nichtidealisierten Mullins-Effektes. Das Material wird bis zu einer maximalen Streckung, hier $\lambda = 0.2$, belastet. Es ist eine kontinuierliche Steifigkeitsentfestigung des Materials zu erkennen. Nach einigen zyklischen Belastungen stellt sich ein Materialverhalten ein, das sich nicht von dem vorigen Belastungszyklus unterscheidet, hier der vierte Zyklus, das Material ist dann vorkonditioniert. In diesem Beispiel ist das Maß der Steifigkeitsentfestigung zwischen dem ersten und dem letzten Belastungszyklus, bei dem das Material vorkonditioniert ist, relativ klein und liegt bei circa 12%.

Da das hier vorgestellte Material nicht hysteresefrei ist, sind die Belastungs- und Entlastungspfade völlig unterschiedlich zu denen des idealisierten Materialverhaltens, wie es in Kapitel 7.1 gezeigt wurde. So wird das Material bei dem ersten Zyklus zunächst bis $\lambda = 0.2$ belastet und wieder auf $\lambda = 1$ entlastet. Dabei ist ein großer Unterschied zwischen Belastungs- und Entlastungspfad zu erkennen (vgl. Abbildung 7.16), der mit der Hysterese des Materials zu begründen ist. Wird das Material nun zum zweiten Mal belastet, so bewegt sich dieser Belastungspfad oberhalb des ersten Belastungspfades aber unterhalb des ersten Entlastungspfades. Auf Grund der hier vorliegenden Hysterese ist es also nicht wie bei dem idealisierten Mullins-Effekt, dass der Entlastungspfad des ersten Zyklus identisch mit dem Belastungspfad des zweiten Zyklus ist. Weiterhin fällt auf, dass beispielsweise der Entlastungspfad des ersten Zyklus ein sehr viel weiches Materialverhalten aufweist als der Belastungspfad des zweiten Zyklus. Diese Beobachtung scheint wichtig zu sein, da dies bedeutet, dass sich zwischen dem Ende des ersten und dem Beginn des zweiten Zyklus das Material "regeneriert" hat und zwar in der Form, dass sich gerissene Ketten wieder neu verbinden konnten. Auf diese Tatsache wird an späterer Stelle nochmals eingegangen.

An dieser Stelle wird nun das in Abbildung 7.16 dargestellte Materialverhalten mit dem simulierten Materialverhalten verglichen. Die dazu verwendeten Materialparameter sind in Tabelle 7.3 dargestellt.

(a)	$f_{\text{chain}} = N/N_{\text{truss}} [-]$	vgl. Text	$n [-]$	10	$k [\text{Nmm/K}]$	$1.380662 \cdot 10^{-20}$
	TA $[-]$	4	$\gamma [-]$	1	$\Theta [\text{K}]$	273
	$K [\text{N/mm}^2]$	10^4	$N [\text{mm}^{-3}]$	vgl. Text		
(b)	$E_f [\text{N/mm}^2]$	125.0	$\nu_f [-]$	0.3		

Tabelle 7.3. Verwendete Parameter ($N_{\text{truss}} = 8892 \text{ mm}^{-3}$): (a) Matrixmaterial und (b) Füllpartikel

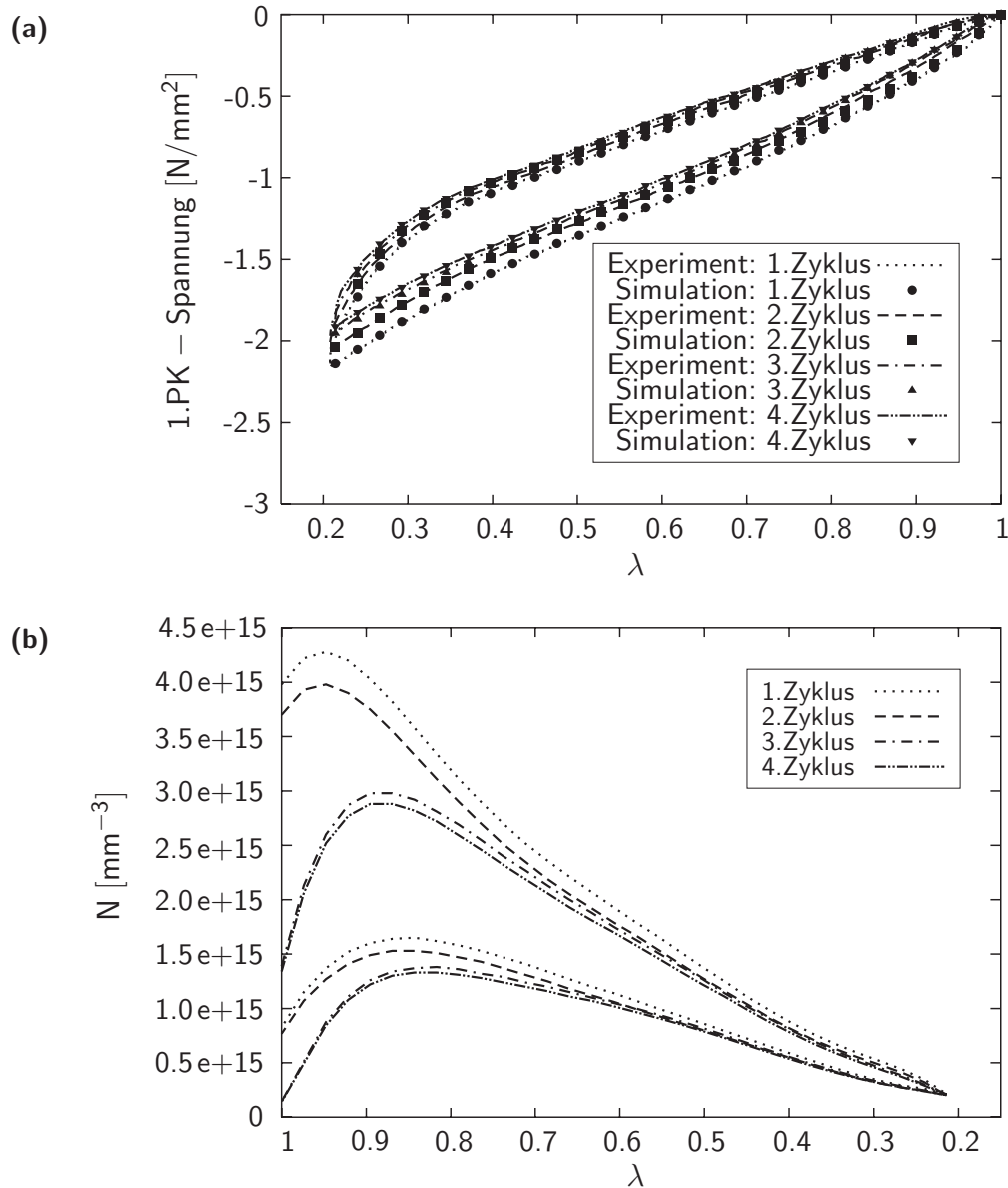


Abbildung 7.17. Simulation des nichtidealisierten Mullins-Effektes: (a) Vergleich zwischen Experiment und Simulation und (b) Entwicklung der Kettenanzahl bezüglich des gesamten Netzwerkes

Die Entwicklung von $f_{\text{chain } j}$ wurde, wie schon in Kapitel 7.3.2 beschrieben, bestimmt. In Abbildung 7.17 (a) ist der Vergleich zwischen Experiment und Simulation dargestellt. Es ist zu erkennen, dass das Modell die experimentellen Daten außerordentlich gut wiedergibt. Wesentlich interessanter jedoch ist auch hier die Entwicklung der Kettenanzahl N des gesamten Netzwerkes während der Simulationen, siehe Abbildung 7.17 (b). Im Vergleich zu den Simulationen des idealisierten Mullins-Effektes wird hier deutlich, dass die Anzahl der reißenden Ketten wesentlich höher ist. Dies ist im Gegensatz zum idealisierten Mullins-Effekt mit Hystereseeffekten des hier vorliegenden nichtidealisierten Mullins-Effektes zu begründen. So steigt die Kettenanzahl beispielsweise während der Belastung des ersten Zyklus zunächst leicht an, sinkt dann jedoch sehr stark ab. Wird die Probe wieder entlastet, so steigt auch die Kettenanzahl wieder an, bis sie letztlich nochmals kurz absinkt. Dieses qualitative Verhalten kann man bei allen vier Zyklen beobachten. Wird die Materi-

alprobe ein zweites Mal belastet, so fällt zunächst auf, dass die Kettenanzahl im Vergleich zur Belastung des ersten Zyklus gesunken ist. Diese Beobachtung ist gleichbedeutend mit der Tatsache, dass während des ersten Zyklus einige Ketten des Netzwerkes unwiderruflich gerissen sind. Wird die Materialprobe durch einen dritten und vierten Zyklus belastet, so wird die absolute Kettenanzahl immer weiter verringert, bis das Material vorkonditioniert ist und keine weiteren Ketten mehr reißen.

Ein weiteres Indiz für die Vorkonditionierung des Materials ist die Tatsache, dass die Anzahl der Ketten im undeformierten Zustand N_0 (Differenz zwischen der Kettenanzahl vor Beginn der Simulation und der Kettenanzahl nach der Simulation in einem Belastungszyklus), also bei $\lambda = 1$, auf einen Wert hin konvergieren, bis dieser erreicht ist und somit das Material vorkonditioniert ist. So weist die Kettenanzahl des ersten Zyklus einen Wert von $N_0^1 = 3.15 \cdot 10^{15} \text{ mm}^{-3}$, für den zweiten $N_0^2 = 2.93 \cdot 10^{15} \text{ mm}^{-3}$, für den dritten $N_0^3 = 1.24 \cdot 10^{15} \text{ mm}^{-3}$ und für den vierten Zyklus $N_0^4 = 1.20 \cdot 10^{15} \text{ mm}^{-3}$ auf. Es ist eine deutliche Konvergenz zu erkennen, die, wie schon zuvor diskutiert, auch in dem Materialverhalten, Abbildung 7.17 (a), wieder zu erkennen ist.

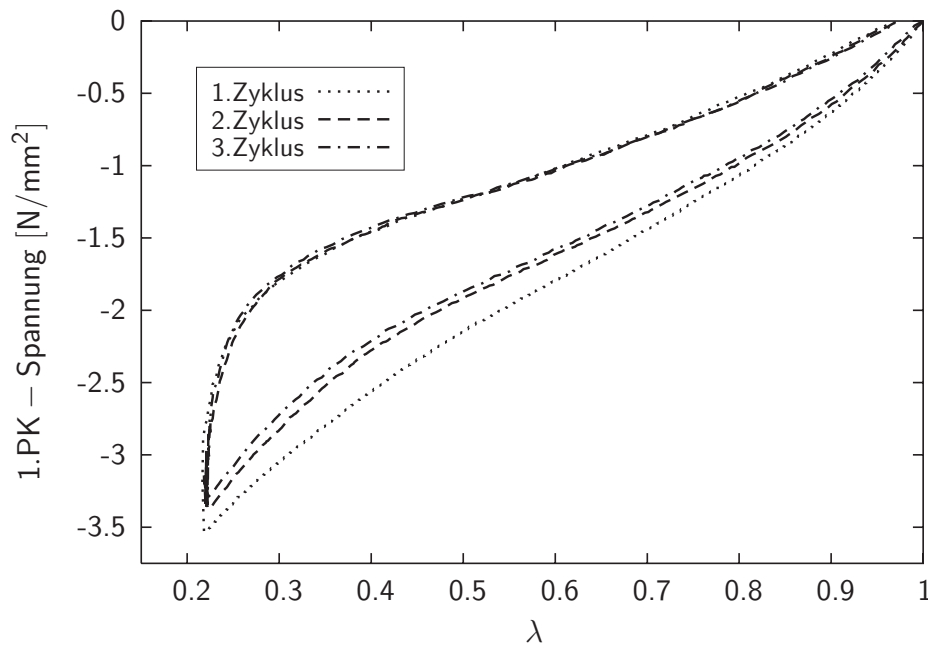


Abbildung 7.18. Uniaxiale Druckexperimente: Chloroprenkautschuk unter zyklischer Belastung

Im Weiteren soll das Modell mit einem Chloroprenkautschuk verglichen werden, nun aber mit 15vol% Ruß N600. Es wurden wiederum uniaxiale Druckversuche durchgeführt, siehe BERGSTRÖM 1999, das daraus resultierende Materialverhalten ist in Abbildung 7.18 dargestellt. Wie auch schon in den Experimenten in Abbildung 7.16 wurde hier die Materialprobe zyklisch belastet, und es ist auch in diesem Fall deutlich der nichtidealisierte Mullins-Effekt zu erkennen. Das Material zeigt nach Entlastung bleibende Streckungen, was ein typisches Merkmal für stärker gefüllte Polymere ist.

Die Materialparameter für die Simulation dieser Experimente sind Tabelle 7.4 zu entnehmen.

(a)	$f_{\text{chain}} = N/N_{\text{truss}} [-]$	vgl. Text	$n [-]$	10	$k [\text{Nmm/K}]$	$1.380662 \cdot 10^{-20}$
	TA $[-]$	4	$\gamma [-]$	1	$\Theta [\text{K}]$	273
	$K [\text{N/mm}^2]$	10^5	$N [\text{mm}^{-3}]$	vgl. Text		
(b)	$E_f [\text{N/mm}^2]$	125.0	$\nu_f [-]$	0.3		

Tabelle 7.4. Verwendete Parameter ($N_{\text{truss}} = 7992 \text{ mm}^{-3}$): (a) Matrixmaterial und (b) Füllpartikel

Die Ergebnisse dieser Simulationen sind in Abbildung 7.19 (a) dargestellt. Wie zu erwarten war, ist es mit dem Modell möglich, eine sehr gute Übereinstimmung mit den experimentellen Daten zu erlangen. Die Entwicklung der Kettenanzahl während der Simulationen ist in Abbildung 7.19 (b) aufgezeigt. Es ist ein qualitativ ähnliches Verhalten im Vergleich zu der Kettenanzahlentwicklung des mit 7vol% gefüllten Materials in Abbildung 7.17 (b) zu erkennen. Auch hier steigt zunächst die Kettenanzahl an bevor sie stark abfällt. Wird die Probe entlastet, so steigt die Kettenanzahl zunächst kontinuierlich an, bevor sie letztlich leicht abfällt. Es fällt weiter auf, dass die Entlastungspfade aller drei Zyklen mehr oder weniger ein identisches Verhalten aufweisen. Wie auch schon in den Experimenten zuvor (vgl. Abbildung 7.16) ist eine deutliche Differenz in der Anzahl der Ketten zwischen den einzelnen Zyklen, besonders am Anfang des Belastungspfades zu erkennen. Dieses ist wiederum mit einem Verlust von Ketten im Verlaufe eines Zyklus zu begründen.

Zusammenfassend kann man sagen, dass das vorgestellte Modell neben dem *idealierten* Mullins-Effekt auch den *nichtidealisierten* Mullins-Effekt in geeigneter Weise wiedergeben kann. Dabei sei an dieser Stelle nochmals erwähnt, dass die hier gewählte Methode zur Simulation des nichtidealisierten Mullins-Effektes *ratenunabhängig* ist. Damit besteht an dieser Stelle noch Forschungsbedarf (vgl. Kapitel 8.2).

Weiterhin ist anzumerken, dass die hier vorgestellte Methode zur Simulation des Mullins-Effektes nicht mit komplexen Strukturen validiert wurde. So wäre ein weiterer Arbeitsschritt, der in dieser Arbeit nicht durchgeführt wurde, beispielsweise die Materialparameter an einen uniaxialen Zugversuch zu verifizieren um mit diesen Parametern komplexe, nichthomogene Deformationszustände zu simulieren. Die aus diesen Simulationen resultierenden Ergebnisse wären dann mit den entsprechenden Experimenten zu validieren. Es wäre somit möglich, weitere wichtige Aussagen zu der Leistungsfähigkeit der hier vorgestellten Methode betreffend zu erhalten.

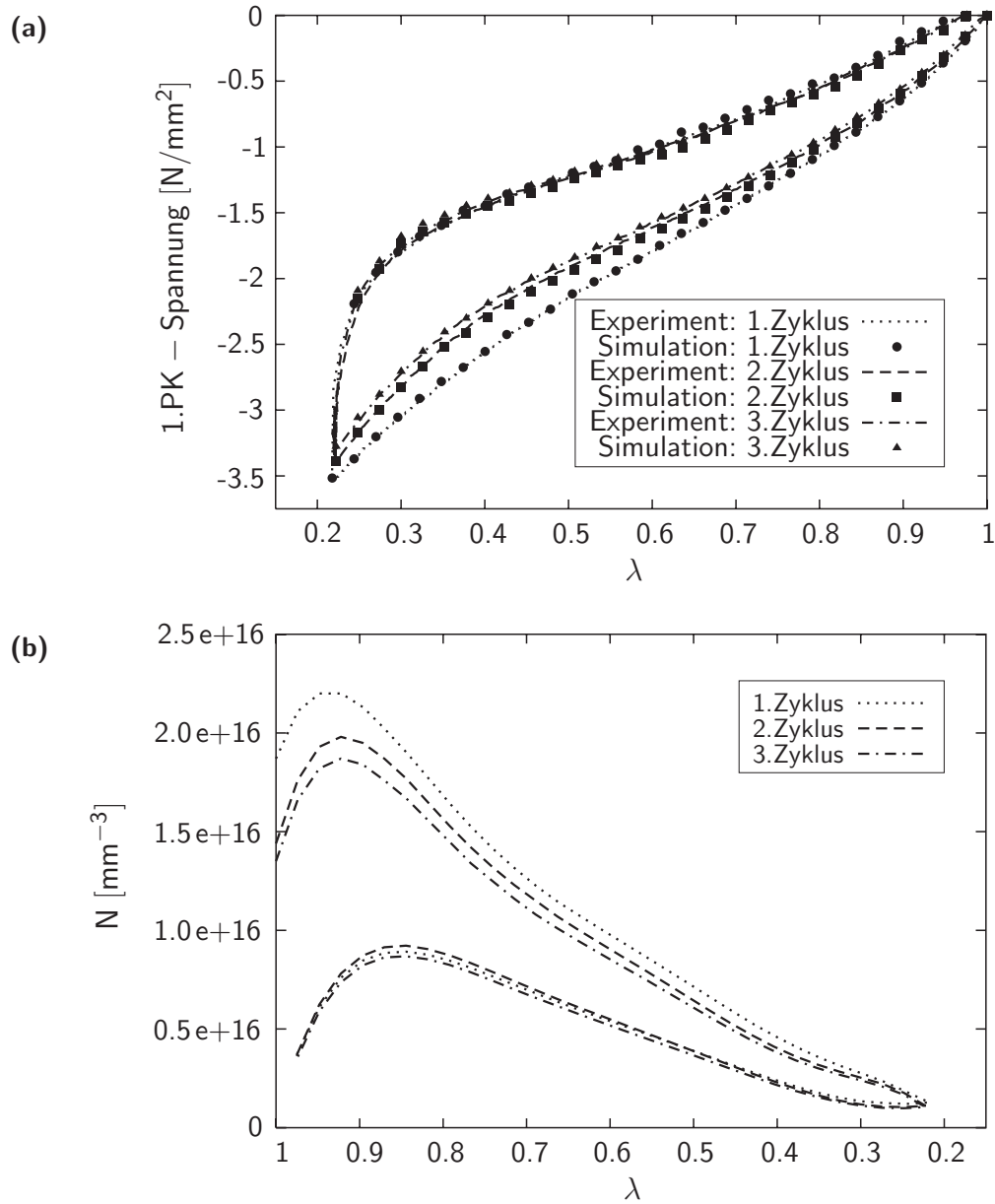


Abbildung 7.19. Simulation des nichtidealisierten Mullins-Effektes: (a) Vergleich zwischen Experiment und Simulation und (b) Entwicklung der Kettenanzahl bezüglich des gesamten Netzwerkes

Zusammenfassung und Ausblick

8.1 Zusammenfassung

In **Kapitel 2** wurden die chemischen sowie physikalischen Grundeigenschaften polymerer Materialien kurz erläutert. Es wurden die unterschiedlichen Strukturprinzipien dargestellt und verglichen. Besonderer Wert wurde dabei auf die Beschreibung der so entstandenen Strukturen gelegt, da diese zum Verständnis des später in dieser Arbeit entwickelten Konzeptes dienen sollten.

Um den Endenabstand einer Polymerkette berechnen zu können, wurden in **Kapitel 3** unterschiedliche Modelle aufgezeigt. Dabei variieren diese Modelle in ihrer Komplexität, was dazu führt, dass beispielsweise das relativ einfache Segmentkettenmodell nur eine sehr ungenaue Beschreibung des Kettenendenabstandes zulässt. Demgegenüber steht das komplexere Valenzwinkelmodell, mit dem man den Kettenendenabstand sehr viel realistischer beschreiben kann.

In einem zweiten Abschnitt wurden das Gauß- und das Langevin-Modell zur Beschreibung der Kettenendenverteilung vorgestellt. Dabei zeichnet sich das Gauß-Modell durch eine relativ einfache Herleitung aus, liefert aber nur in der direkten Entwicklungsumgebung ($r \approx 0$) zufriedenstellende Ergebnisse. Diesen Nachteil fängt das wesentlich komplexere Langevin-Modell auf.

Im folgenden **Kapitel 4** wurde die Grundidee der hier gezeigten Methode vorgestellt. Hier liegt der Schwerpunkt in der Beschreibung der Implementierung der so genannten Einheitszelle in einem Finite-Elemente-Programm. Es wurden beide Anteile der Einheitszelle, Stabelement und Tetraederelement, beschrieben und diskutiert.

Ein weiterer wichtiger Punkt ist der Übergang von der Mikro- auf die Makroebene, die in diesem Modell unabhängig von den absoluten Werten der Stablänge oder dem Kettenendenabstand durch die Streckungen des Stabes bzw. der Kette beschrieben wird.

Nachdem in dem ersten Teil des **Kapitels 5** das Materialverhalten einer einzelnen Kette in ein Stabelement implementiert und ausführlich untersucht worden ist, wurde in einem weiteren Abschnitt das Materialverhalten des gesamten Netzwerkes näher betrachtet. Dabei spielt die Geometrie der einzelnen Stabelemente bzw. der Kettenbündel, gesteuert durch verschiedene Materialparameter, eine wichtige Rolle.

Ein wichtiger Punkt ist die Möglichkeit der Simulation nichtaffiner Deformationszustände, da die meisten anderen Materialmodelle, siehe Anhang B, dazu nicht in der Lage sind.

In einem weiteren Punkt wurde die Abhängigkeit der makromechanischen Ergebnisse von der Anzahl der Stabelemente untersucht. Dabei stellte sich heraus, dass nur dann eine Abhängigkeit vorliegt, wenn die Anzahl der Stabelemente zu gering gewählt wird. Die Berechnungszeit ist im Vergleich mit konventionellen Elementformulierungen, wie zum Beispiel gemischte Elemente, sogar geringer, da die Tetraederelemente in dem hier vorgestellten Ansatz nur einen Gaußpunkt aufweisen und die Stabelemente keinen hohen Rechenaufwand erfordern.

Weiterhin wurde das Modell unter Zuhilfenahme unterschiedlicher Experimente sowie anderer Materialmodelle validiert. Dabei stellte sich heraus, dass der vorgestellte Ansatz in allen Punkten überzeugende Übereinstimmungen mit Experimenten und Materialmodellen liefert.

In diesem Zusammenhang sei auch der in **Anhang B** dargestellte Überblick, in dem unterschiedliche Materialmodelle zur Simulation polymerer Materialien vorgestellt und diskutiert wurden, erwähnt. Mit Hilfe eines Optimierungsalgorithmus (vgl. **Anhang C**) wurden diese Modelle an Experimente von TRELOAR 1944 angepasst. Es wurde deutlich, dass die Übereinstimmung zwischen den Modellen und den experimentellen Daten sehr stark von der Anzahl der Materialparameter abhängt. Ein extrem schlechtes Beispiel stellt das Neo-Hooke-Modell mit nur einem Materialparameter dar. Die Ergebnisse dieses Modells weichen sehr stark von den Experimenten ab. Auf der anderen Seite steht das 16-parametrische Swanson-Modell, das die beste Übereinstimmung aller hier gezeigten Modelle liefert.

Dennoch zeigt sich, dass die statistischbasierten Materialmodelle im Vergleich zu den kontinuumsbasierten Modellen das Verhalten polymerer Materialien, bei identischer Anzahl der Materialparameter, besser beschreiben können. Ein Beispiel dafür ist das Arruda-Boyce-Modell im Vergleich zum Mooney-Rivlin-Modell. Bei identischer Anzahl der Materialparameter liefert das Arruda-Boyce-Modell weitaus bessere Ergebnisse als das Mooney-Rivlin-Modell. Dieser Vorteil liegt in der Herleitung der Modelle begründet. So basiert das Arruda-Boyce-Modell auf der so genannten Langevin-Kettenstatistik, bei der das Materialverhalten einer einzelnen Kette beschrieben wird. Das Mooney-Rivlin-Modell dagegen basiert auf rein phänomenologischen Annahmen, so dass unter physikalischen Gesichtspunkten im Vergleich zum Arruda-Boyce-Modell kein Mikro-Makro-Übergang zwischen Kette und Netzwerk vorhanden ist.

In dem letzten Abschnitt wurde die Fähigkeit des Modells herausgearbeitet, auch komplexere Strukturen simulieren zu können. Damit erfüllt sich die am Anfang dieser Arbeit gestellte Zielsetzung, komplexe Strukturen unter Berücksichtigung der materiellen Mikrostruktur berechnen zu können.

In **Kapitel 6** wurde eine Erweiterung zur Berechnung partikelgefüllter Netzwerke des in Kapitel 4 dargestellten Ansatzes vorgestellt. Dabei werden die einzelnen Partikel durch finite Tetraederelemente dargestellt.

Mit Hilfe verschiedener kontinuumsbasierter Modelle wurde der Ansatz validiert. Das vorgestellte Modell konnte durch gute Übereinstimmung mit den anderen kontinuumsbasierten Modellen überzeugen. Auch ist es möglich, komplexere Strukturen wie beispielsweise Polymerdichtungen zu simulieren.

In **Kapitel 7** wurden die theoretischen Grundlagen zur Erweiterung der Simulation des Mullins-Effektes des in Kapitel 4 beschriebenen Modells geschaffen. Dabei wird an dieser Stelle nochmals unterstrichen, dass das Modell physikalisch basiert ist, um ein möglichst enges Verhältnis zwischen realem, physikalischen Materialverhalten und dem Materialverhalten aus der Simulation wiedergeben zu können. Auch ist das Modell nicht nur auf Polymermaterialien eingeschränkt, die gefüllt sind, wie zum Beispiel bei BUECHE 1960 oder MULLINS 1969, sondern ist auch bei ungefüllten Materialien anwendbar. Da der Mullins-Effekt auch bei ungefüllten Polymeren auftritt (vgl. BOUASSE & CARRIÈRE 1903 und HARWOOD & PAYNE 1966), ist es notwendig, dass das Modell auch hier anzuwenden ist.

Zusammenfassend kann man sagen, dass der hier erweiterte Ansatz in der Lage ist, den Mullins-Effekt mit beliebiger Genauigkeit wiederzugeben. Wie in der Literatur gut bekannt ist, basiert der Mullins-Effekt nicht nur darauf, dass Ketten reißen, sondern dass sie sich auch wieder verbinden. Auch diesen physikalischen Effekt kann man in diesem Modell wiederfinden. Ein bisher ungeklärter Punkt in der Polymerforschung ist die Frage nach der Art des Kettenreißen. Das heißt, wie die Ketten in Abhängigkeit der Belastungsgeschichte reißen bzw. sich wiederverbinden.

8.2 Ausblick

Auf Grund des (nahezu) inkompressiblen Materialverhaltens von gummiartigen Materialien, ist eine wichtige Voraussetzung für Finite-Elemente-Berechnungen die Anwendung von Techniken zur Vermeidung von Locking-Effekten. In dieser Arbeit wurde sich daher der selektiv reduzierten Integrationsmethode bedient. Die Vorteile dieser Methode sind, dass Locking-Effekte weitestgehend unterdrückt werden und auf Grund der Eingaußpunktintegration diese Technik sehr effizient ist. Dennoch wäre es sinnvoll, andere Techniken zu untersuchen und mit dem hier verwendeten Verfahren zu vergleichen.

In Kapitel 7 wurde ein erster Ansatz zur Beschreibung von Hystereseeigenschaften aufgezeigt. Dabei wurde eine ratenunabhängige Formulierung benutzt. Da auch das Materialverhalten von Polymeren ratenabhängig ist, wäre es interessant, einen ratenabhängigen Ansatz für das hier vorgestellte Gesamtmodell zu entwickeln.

Ein weiterer, wesentlicher Punkt bei der Beschreibung polymerer Materialien, der in dieser Arbeit nicht berücksichtigt wurde, sind Temperatureinflüssen. Dabei unterscheidet sich das thermomechanische Verhalten polymerer Materialien in einem ganz wesentlichen Aspekt von dem von Metallen. Basierend auf den unterschiedlichen Mikrostrukturen der beiden Materialien sind die Spannungen bei Polymeren in erster

Linie entropischen Ursprungs, wohingegen die freie Energie von Metallen durch die innere Energie dominiert wird. Zu diesem Thema sind unterschiedliche Modelle und Arbeiten bekannt, die sich mit dem thermomechanischen Verhalten polymerer Materialien auseinandersetzen, siehe beispielsweise HOLZAPFEL & SIMO 1996B, LION 1997A, LION 1998, REESE & GOVINDJEE 1998A und REESE 2003.

Ein weiteres, hier nicht berücksichtigtes, Materialverhalten, dessen Popularität in den letzten Jahren stark zunimmt, ist die Magnetsensitivität¹ (MS) von polymeren Materialien. Diese Art von Polymeren, die in die Kategorie der "smart materials" fallen, sind in der Lage, ihre mechanischen Eigenschaften bei Anwendung eines magnetischen Feldes sehr schnell zu ändern. Untersuchungen solcher Materialien sowie Modelle, die dieses Materialverhalten wiedergeben können sind beispielsweise bei DESIMONE & PODIO-GUIDUGLI 1996, JOLLY ET AL. 1996, DESIMONE & JAMES 2002, YIN ET AL. 2002, DORFMANN & OGDEN 2003A, DORFMANN & OGDEN 2004B, DORFMANN ET AL. 2004 und STEIGMANN 2004 zu finden.

Darüber hinaus besteht in Verbindung mit polymeren Materialien noch Forschungsbedarf auf dem Gebiet der Bruchmechanik. So ist bekannt, dass besonders dynamisch beanspruchte Bauteile, wie beispielsweise Schutzdichtungen, die zudem noch eine recht komplexe Geometrie aufweisen, zur Bildung von Rissen und somit zum Versagen der gesamten Struktur neigen. Es wäre interessant dieses Verhalten, basierend auf der Mikrostruktur, in dem hier vorgestellten Modell einfließen zu lassen. Modelle, meist basieren diese auf kontinuumsmechanischen Ansätzen sowie Untersuchungen von Rissbildung und Risswachstum, sind unter anderem bei BUSFIELD ET AL. 1996, LAKE ET AL. 2000, GAO & ZHOU 2001, ZHAO & GHEBREMESEKEL 2001, GAO 2002, YEOH 2002, LAKE 2003, SADEGHIPOUR ET AL. 2003 und CHANG & LI 2004 zu finden.

Letztlich gibt es noch eine Reihe von Effekten und Eigenschaften, die bei dem hier vorgestellten Modell vernachlässigt wurden. So beobachtet man bei Polymeren mit höherem Füllstoffgehalt beispielsweise eine zunehmende Abhängigkeit der dynamischen Moduli von der Dehnungsamplitude. Diese Abhängigkeit ist auch als Payne-Effekt bekannt. Auch auf diesem Gebiet bestünde, in Zusammenhang mit dem hier gezeigten Ansatz, noch Forschungsbedarf.

¹engl.: magneto-sensitivity, auch bekannt als magneto-rheology (MR)

A

Kontinuumsmechanische Grundlagen

In diesem Abschnitt werden die in dieser Arbeit verwendeten Grundbegriffe und Grundgleichungen zusammengestellt. Ausführliche Darstellungen der kontinuumsmechanischen Grundlagen sind beispielsweise in Lehrbüchern von MARSDEN & HUGHES 1983, OGDEN 1984, CHADWICK 1999, HAUPT 2000 und HOLZAPFEL 2000 zu finden.

Um ein mechanisches Problem vollständig beschreiben zu können ist es erforderlich, zunächst die kinematischen Beziehungen zu formulieren, die Bilanzsätze herzuleiten und schließlich geeignete Materialgesetze (vgl. Anhang B) zu entwickeln. Bei der Behandlung mechanischer Problemstellungen entspricht die zuvor dargestellte Reihenfolge der natürlichen Vorgehensweise.

A.1 Kinematik

Die Kinematik bildet die Grundlage der Kontinuumsmechanik in Hinsicht auf die Beschreibung der Deformation eines Körpers, die Angaben von Verzerrungsmaßen sowie von zeitlichen Ableitungen kinematischer Größen. Letztere werden im folgenden nicht betrachtet, da sie in dieser Arbeit keine Verwendung finden.

A.1.1 Bewegung, Deformationsgradient

In diesem Abschnitt soll die Bewegung und Deformation eines homogenen, materiellen Körpers $\mathcal{B}$ (vgl. Abbildung A.1), betrachtet werden. Dieser Körper ist als eine Menge von materiellen Punkten $\mathcal{P}$ oder auch Partikel definiert, die einen Bereich im Euklidischen Punktraum $\mathbb{E}^3$ einnehmen. Die Oberfläche des Körpers wird mit $\partial\mathcal{B}$ bezeichnet.

Durch die Bewegung des materiellen Körpers verändert sich das Gebiet $\mathcal{B}$. Diese Änderung wird als zeitliche Aufeinanderfolge von Konfigurationen χ_t bezeichnet. Eine Konfiguration von $\mathcal{B}$ stellt somit unter mathematischem Gesichtspunkt eine eindeutige Abbildung $\chi_t : \mathcal{B} \rightarrow \mathbb{E}^3$ dar, die jedem materiellen Punkt $\mathcal{P}$ zu der aktuellen Zeit t die auf einen

raumfesten Ursprung bezogene Position $\mathbf{x}$ im Raum $\mathbb{E}^3$ zuordnet. Damit wird der Ort eines materiellen Punktes $\mathcal{P}$ aus $\mathcal{B}$ in der Konfiguration χ_t durch

$$\mathbf{x} = \chi_t(\mathcal{P}) = \chi(\mathcal{P}, t) \quad (\text{A.1})$$

angegeben. Da mit der Abbildung χ_t die momentane Lage $\mathbf{x}$ des materiellen Punktes $\mathcal{P}$ beschrieben werden kann, wird diese als *Momentankonfiguration* bezeichnet. Es

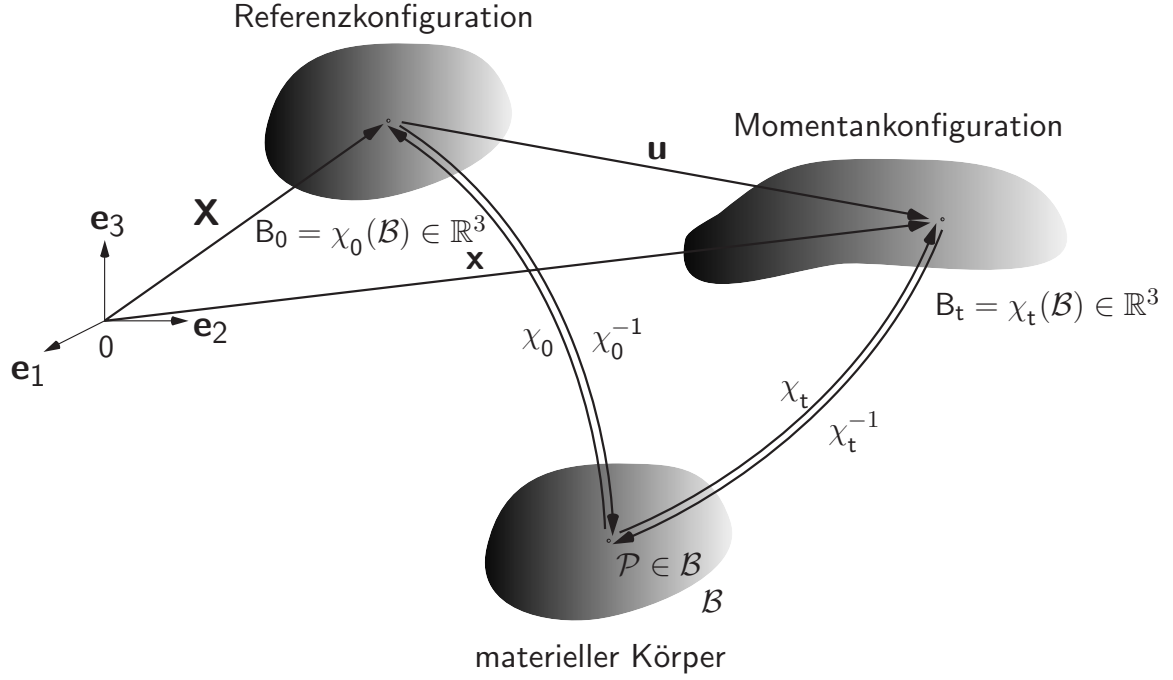


Abbildung A.1. Konfigurationen des Kontinuums

entspricht der üblichen Bezeichnungsweise den Begriff der Momentankonfiguration auch für das Gebiet $B_t := \chi_t(\mathcal{B})$ anzuwenden. An dieser Stelle ist es notwendig zu fordern, ohne näher darauf einzugehen, dass die Abbildung χ_t eindeutig, das heißt bijektiv ist.

Eine numerische Berechnung der Bewegung ist bis zu diesem Punkt noch nicht möglich, da noch keine ausreichende Beschreibung der einzelnen materiellen Punkte angegeben wurde. Abhilfe aus dieser Situation ist durch die Einführung einer speziellen *Referenzkonfiguration* $B_0 = \chi(\mathcal{B}, t_0)$ zu einem festen Zeitpunkt $t = t_0$ möglich. Es gilt die Beziehung

$$\mathbf{X} = \chi_0(\mathcal{P}) = \chi(\mathcal{P}, t_0) \quad (\text{A.2})$$

für alle materiellen Punkte $\mathcal{P} \in \mathcal{B}$.

Bei den Abbildungen χ_0 und χ_t handelt es sich um Abbildungen, die, wie zuvor gefordert, die materiellen Punkte $\mathcal{P}$ bijektiv und stetig auf die Raumpunkte abbilden. Besonders durch die Wahl eines festen Zeitpunktes $t = t_0$ sind die materiellen Punkte $\mathcal{P}$ und die Punkte $\mathbf{X}$ der Referenzkonfiguration B_0 bijektiv einander zugeordnet und es existiert die stetige inverse Abbildung

$$\chi_0^{-1} : \begin{cases} B_0 & \rightarrow \mathcal{B} \\ \mathbf{X} & \mapsto \mathcal{P} = \chi_0^{-1}(\mathbf{X}). \end{cases} \quad (\text{A.3})$$

Die Verknüpfung von χ_t und χ_0^{-1} führt mit Gleichung (A.1) auf folgenden Zusammenhang

$$\mathbf{x} = \chi_t(\chi_0^{-1}(\mathbf{X})) =: \phi_t(\mathbf{X}) : \Leftrightarrow \phi(\mathbf{X}, t). \quad (\text{A.4})$$

Auf Grund der Tatsache, dass die Abbildungen χ_t und χ_0^{-1} eindeutig sind, ist auch die Abbildung $\phi_t(\mathbf{X})$ bijektiv und gibt die Deformation des Körpers an. Analog zu Gleichung (A.4) kann somit die Inverse von $\phi_t(\mathbf{X})$ zu

$$\mathbf{X} = \chi_0(\chi_t^{-1}(\mathbf{x})) =: \phi_t^{-1}(\mathbf{x}) : \Leftrightarrow \phi^{-1}(\mathbf{x}, t) \quad (\text{A.5})$$

beschrieben werden.

Als ein weiteres wichtiges Bewegungsmaß wird noch der *Verschiebungsvektor*

$$\mathbf{u} = \mathbf{x} - \mathbf{X} \quad (\text{A.6})$$

eingeführt, siehe auch Abbildung A.1.

Im Folgenden werden Größen, die sich auf die Lagrangesche (materielle) Formulierung beziehen in Großbuchstaben geschrieben. Bei der Eulerschen (räumlichen) Darstellungsweise werden Kleinbuchstaben verwendet.

Eine zentrale Größe in der Kontinuumsmechanik ist der *materielle Deformationsgradient*

$$\mathbf{F} = \text{Grad } \phi_t(\mathbf{X}) = \text{Grad } \mathbf{x} = \mathbf{1} + \text{Grad } \mathbf{u} = \mathbf{1} + \mathbf{H}, \quad (\text{A.7})$$

wobei mit $\mathbf{H} = \text{Grad } \mathbf{u}$ der *Verschiebungsgradient* definiert ist. Mit Hilfe des Deformationsgradienten $\mathbf{F}$ kann ein infinitesimales Wegelement $d\mathbf{x}$ der Momentankonfiguration aus dem Wegelement $d\mathbf{X}$ der Referenzkonfiguration berechnet werden, siehe Abbildung A.2. In Abbildung A.2 bezeichnen $\mathcal{P}_1^0$ und $\mathcal{P}_2^0$ die Punkte in der Referenzkonfiguration B_0 und $\mathcal{P}_1^t$ sowie $\mathcal{P}_2^t$ die in der Momentankonfiguration B_t .

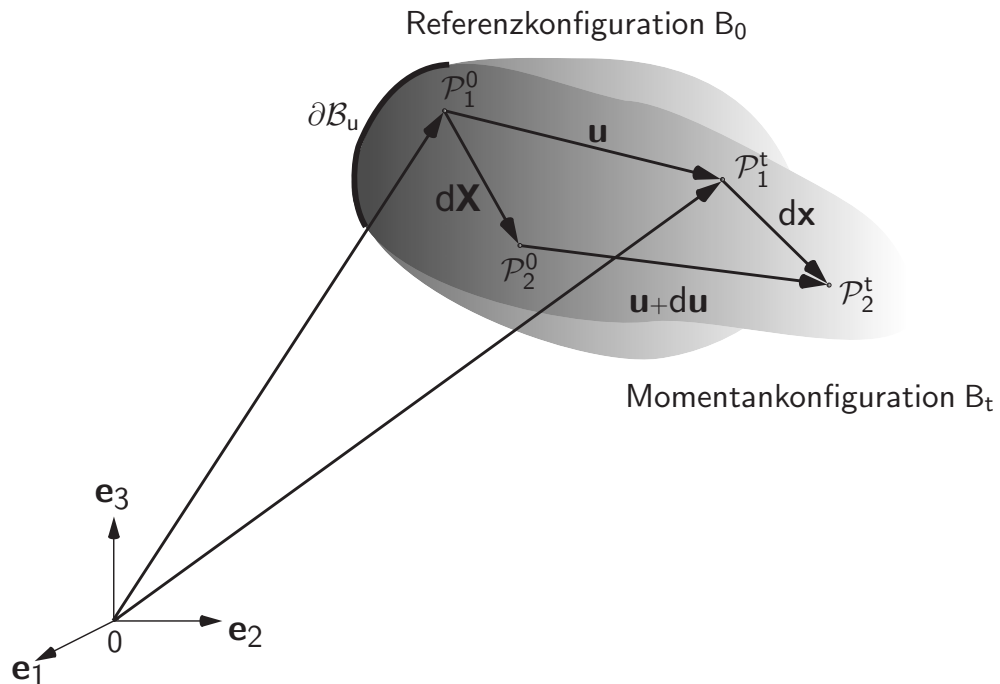


Abbildung A.2. Deformation eines infinitesimalen Linienelementes $d\mathbf{X}$

Es ergibt sich somit folgende Beziehung

$$d\mathbf{x} = \mathbf{F} d\mathbf{X}. \quad (\text{A.8})$$

Es ist zu beachten, dass der materielle Deformationsgradient $\mathbf{F}$ im Allgemeinen nicht symmetrisch, das heißt $\mathbf{F} \neq \mathbf{F}^T$, ist.

Für die Transformation zwischen räumlichen und materiellen Flächen- und Volumenelementen gelten die Gleichungen

$$d\mathbf{a} = \det \mathbf{F} \mathbf{F}^{-T} \cdot d\mathbf{A} = J \mathbf{F}^{-T} \cdot d\mathbf{A}, \quad (\text{A.9})$$

$$dv = \det \mathbf{F} dV = J dV. \quad (\text{A.10})$$

Um die Möglichkeit eines negativen Volumenelementes auszuschließen wird

$$J = \det \mathbf{F} > 0 \quad (\text{A.11})$$

gefordert. Mit Hilfe der polaren Zerlegung

$$\mathbf{F} = \mathbf{R} \cdot \mathbf{U} = \mathbf{V} \cdot \mathbf{R} \quad (\text{A.12})$$

kann $\mathbf{F}$ in den eigentlich *orthogonalen Rotationstensor* $\mathbf{R}$ und den *Rechtsstrecktensor* $\mathbf{U}$ bzw. den *Linksstrecktensor* $\mathbf{V}$ multiplikativ zerlegt werden. Damit kann die Verformung des Wegelementes $d\mathbf{X}$ in Gleichung (A.8) als Kombination aus Drehung/Streckung bzw. aus Streckung/Drehung betrachtet werden

$$d\mathbf{x} = \mathbf{R} \cdot (\mathbf{U} \cdot d\mathbf{X}) = \mathbf{V} \cdot (\mathbf{R} \cdot d\mathbf{X}). \quad (\text{A.13})$$

A.1.2 Verzerrung

Im Folgenden geht es nun darum ein geeignetes Verzerrungsmaß zu definieren. Ein physikalisch sinnvolles Verzerrungsmaß sollte so beschaffen sein, dass sich bei reiner Starrkörperbewegung, wie Rotations- und Translationsbewegung, keine Verzerrungen ergeben. Ein solches Verzerrungsmaß ist der auf die Referenzkonfiguration B_0 bezogene *Green-Lagrange-Verzerrungstensor* $\mathbf{E}$, der durch

$$\mathbf{E} = \frac{1}{2}(\mathbf{F}^T \mathbf{F} - \mathbf{1}) = \frac{1}{2}(\mathbf{C} - \mathbf{1}) = \frac{1}{2}(\mathbf{H} + \mathbf{H}^T + \mathbf{H}^T \mathbf{H}) \quad (\text{A.14})$$

definiert ist. In Gleichung (A.14) beschreibt $\mathbf{C} = \mathbf{F}^T \mathbf{F} = \mathbf{U}^2$ den positiv definiten *rechten Cauchy-Green-Tensor*, der das Quadrat des Linienelementes $d\mathbf{x}$ mittels des materiellen Linienelementes $d\mathbf{X}$ ausdrückt

$$d\mathbf{x} \cdot d\mathbf{x} = d\mathbf{X} \cdot \mathbf{C} d\mathbf{X}, \quad (\text{A.15})$$

und somit die Verzerrung durch $\mathbf{E}$ als Differenz der Quadrate der Linienelemente in B_0 und B_t beschreibt.

Eine Verallgemeinerung von Gleichung (A.14) kann man beispielsweise nach OGDEN 1984 zu

$$\mathbf{E}^m = \frac{1}{m}(\mathbf{U}^m - \mathbf{1}), \quad m \in \mathbb{R} \quad (\text{A.16})$$

angeben. Wie zu erkennen ist, führt (A.16) unter Verwendung von $m = 2$ auf Gleichung (A.14). Für $m = 0$ folgt das verallgemeinerte Verzerrungsmaß

$$\mathbf{E}^{(0)} = \ln \mathbf{U}, \quad (\text{A.17})$$

dass unter dem Namen des *Hencky-Verzerrungstensors* bekannt ist. Der Hencky-Verzerrungstensor wirkt in der Momentankonfiguration B_t und die zu (A.16) äquivalente allgemeine Darstellung ist durch

$$\mathbf{e}^m = \frac{1}{m}(\mathbf{V}^m - \mathbf{1}), \quad m \in \mathbb{R} \quad (\text{A.18})$$

gegeben.

Ein weiterer Spezialfall des verallgemeinerten Verzerrungsmaßes (A.18) folgt mit $m = -2$

$$\mathbf{e} := \mathbf{e}^{(-2)} = \frac{1}{2}(\mathbf{1} - \mathbf{F}^{-T}\mathbf{F}^{-1}) = \frac{1}{2}(\mathbf{1} - \mathbf{b}^{-1}) = \frac{1}{2}(\mathbf{1} - \mathbf{V}^{-2}), \quad (\text{A.19})$$

der *Almansi-Verzerrungstensor*. Wobei in Gleichung (A.19) mit $\mathbf{b} = \mathbf{F}\mathbf{F}^T = \mathbf{V}^2$ der in der Momentankonfiguration B_t wirkende *linke Cauchy-Green-Tensor* eingeführt wurde.

A.2 Bilanzgleichungen

In diesem Abschnitt werden die Bilanz- und Erhaltungssätze der Mechanik zusammengestellt, die allgemeine Prinzipien beschreiben. Sie müssen für jeden Körper $\mathcal{B}$ sowie für jeden Teilkörper $\mathcal{B}^* \in \mathcal{B}$ erfüllt sein. Die formale Struktur der Bilanzsätze lässt sich in integraler Form mit

$$\frac{d}{dt} \int_{B_t} \alpha \, dv = \frac{d}{dt} \alpha^* = \int_{B_t} \sum \, dv + \int_{\partial B_t} \Gamma \, da + Z \quad (\text{A.20})$$

angeben. Bilanzgrößen sind grundsätzlich dadurch gekennzeichnet, dass keine Produktionsprozesse stattfinden. Die Änderung der Zustandsvariablen α hängt zum einen von dem Zuwachs $\sum$ innerhalb des Gebietes B_t , zum anderen von der Zufuhr Γ über die Oberfläche ∂B_t und von einem Zusatzterm Z ab. Durch die Bestimmung der Größen α , $\sum$, Γ und Z können die Bilanzsätze für Masse, Impuls und Drehimpuls abgeleitet werden. Für den Sonderfall, dass der Zusatzterm Z verschwindet, handelt es sich bei der physikalischen Größe α^* um eine Erhaltungsgröße. Die Bilanzgleichung wird dann als Erhaltungssatz bezeichnet.

A.2.1 Massenerhaltung

Bei der Massenerhaltung wird postuliert, dass sich die Masse m eines Körpers während der Deformation nicht ändert. Die Massendichte ist mit der Masse m über

$$\rho := \frac{dm}{dv} \quad (\text{A.21})$$

definiert, so dass sich Gleichung (A.20) zu

$$\frac{d}{dt} \int_{B_t} \rho \, dv = 0 \quad (\text{A.22})$$

vereinfacht. Mit der Definition der Massendichte ergibt sich die Gesamtmasse unter Berücksichtigung von Gleichung (A.10) zu

$$m = \int_B dm = \int_{B_t} \rho \, dv = \int_{B_0} \rho J \, dV = \int_{B_0} \rho_0 \, dV, \quad (\text{A.23})$$

wobei $\rho_0 = \rho J$ die Massendichte der Referenzkonfiguration B_0 darstellt. Unter Anwendung der Kettenregel ist es möglich eine materielle Darstellung von Gleichung (A.22) zu

$$\frac{d}{dt} m = \int_{B_t} (\dot{\rho} + \rho \operatorname{div} \dot{\mathbf{x}}) dv = \int_{B_0} J (\dot{\rho} + \rho \operatorname{Div} \dot{\mathbf{x}}) dV = 0 \quad (\text{A.24})$$

anzugeben. Unter der Voraussetzung, dass die Integranden in (A.24) stetig sind, kann die lokale Form der Massenbilanz zu

$$\dot{\rho} + \rho \operatorname{div} \dot{\mathbf{x}} = 0 \quad (\text{A.25})$$

dargestellt werden.

A.2.2 Impuls- und Drehimpulserhaltung

Der Impuls ist im kontinuierlichen Fall durch

$$\mathbf{I} := \int_{B_t} \rho \dot{\mathbf{x}} dv = \int_{B_0} \rho_0 \dot{\mathbf{x}} dV \quad (\text{A.26})$$

bezüglich der Momentan- und Referenzkonfiguration gegeben. Die Bilanz des Impulses postuliert den Zusammenhang einer Bewegungsgröße mit der ihr zugeordneten Kraftgröße. Die Impulsbilanz besagt, dass die materielle Zeitableitung des Impulses $\mathbf{I}$ gleich der Summe der auf den Körper einwirkenden Kräfte ist:

$$\dot{\mathbf{I}} = \int_{B_t} \rho \mathbf{b}_v dv + \int_{\partial B_t} \mathbf{t} da. \quad (\text{A.27})$$

Die äußeren Kräfte setzen sich aus den Volumenkräften $d\mathbf{f}_v = \rho \mathbf{b}_v dv$ und den eingepägten Oberflächenkräften $d\mathbf{f}_a = \mathbf{t} da$ zusammen. $\mathbf{t}$ beschreibt einen Spannungsvektor, der einem Flächenelement da des Kontinuums zugeordnet ist.

Der Drall oder Drehimpuls bezüglich eines Punktes O ist durch

$$\mathbf{L} := \int_{B_t} (\mathbf{x} - \mathbf{x}_0) \times \rho \dot{\mathbf{x}} dv = \int_{B_t} \mathbf{r} \times \rho \dot{\mathbf{x}} dv = \int_{B_0} \mathbf{r} \times \rho_0 \dot{\mathbf{x}} dV \quad (\text{A.28})$$

bezüglich der Momentan- bzw. Referenzkonfiguration definiert. Der Ortsvektor $\mathbf{x}_0$ legt dabei den Bezugspunkt des Momentengleichgewichts fest. Die Drehimpulsbilanz besagt, dass die materielle Zeitableitung des Drehimpulses $\mathbf{L}$ bezüglich des Punktes O gleich der Summe der Momente infolge der von außen auf den Körper einwirkenden Kräfte ist:

$$\dot{\mathbf{L}} = \int_{B_t} \mathbf{r} \times \rho \mathbf{b}_v dv + \int_{\partial B_t} \mathbf{r} \times \mathbf{t} da. \quad (\text{A.29})$$

A.2.3 Spannungstensoren

In einem Punkt x auf der Oberfläche eines materiellen Körpers $\partial\mathcal{B}$ in der Momentankonfiguration B_t wirke die infinitesimale Kraft $d\mathbf{f}$. Die Spannungsvektoren

$$\mathbf{T} = \frac{d\mathbf{f}_a}{dA} \quad \text{und} \quad \mathbf{t} = \frac{d\mathbf{f}_a}{da} \quad (\text{A.30})$$

ergeben sich als Quotient der infinitesimalen Oberflächenkraft $d\mathbf{f}$ bezogen auf die infinitesimale Fläche der Referenzkonfiguration dA bzw. der Momentankonfiguration da .

Der 1. *Piola-Kirchhoff-Spannungstensor* $\mathbf{P}$ und der *Cauchy-Spannungstensor* $\boldsymbol{\sigma}$ sind als Abbildung des äußeren Normaleneinheitsvektor der Referenzkonfiguration $\mathbf{N}$ bzw. des äußeren Normaleneinheitsvektor der Momentankonfiguration $\mathbf{n}$ auf den jeweiligen Spannungsvektor

$$\mathbf{T} = \mathbf{P} \mathbf{N} \quad \text{bzw.} \quad \mathbf{t} = \boldsymbol{\sigma} \mathbf{n}. \quad (\text{A.31})$$

definiert. Dieser Zusammenhang wird als *Cauchy-Theorem* bezeichnet.

Mit der Beziehung (A.31)₂ und dem Gaußschen Integralsatz kann (A.27) zur lokale Impulsbilanz oder 1. Cauchy-Bewegungsgleichung umgeformt werden:

$$\operatorname{div} \boldsymbol{\sigma} + \rho \mathbf{b}_v = \rho \ddot{\mathbf{x}}. \quad (\text{A.32})$$

Durch Anwendung des Cauchy-Theorems sowie des Gaußschen Integralsatzes führt die Drehimpulsbilanzgleichung (A.29) zu der 2. Cauchy-Bewegungsgleichung

$$\boldsymbol{\sigma} = \boldsymbol{\sigma}^T. \quad (\text{A.33})$$

Mit den Oberflächennormalenvektoren

$$d\mathbf{A} = \mathbf{N} dA \quad \text{und} \quad d\mathbf{a} = \mathbf{n} dA \quad (\text{A.34})$$

erhält man die infinitesimale Oberflächenkraft

$$d\mathbf{f}_a = \mathbf{P} d\mathbf{A} = \boldsymbol{\sigma} d\mathbf{a} \quad (\text{A.35})$$

als Funktion der Spannungstensoren $\mathbf{P}$ und $\boldsymbol{\sigma}$. Der räumliche Spannungstensor

$$\boldsymbol{\sigma} = \sigma^{ij} \mathbf{g}_i \otimes \mathbf{g}_j \quad (\text{A.36})$$

wird als "wahrer" Spannungstensor bezeichnet, da er die in der Momentankonfiguration wirkende Kraft $d\mathbf{f}_a$ auf ein Flächenelement $d\mathbf{a}$ derselben Konfiguration bezieht. Mit Gleichung (A.9), (A.35) und (A.36) errechnet sich der 1. Piola-Kirchhoff-Spannungstensor zu

$$\mathbf{P} = J \boldsymbol{\sigma} \mathbf{F}^{-T} = J \sigma^{ij} \mathbf{g}_i \otimes \mathbf{G}_j, \quad (\text{A.37})$$

woraus deutlich wird, dass es sich dabei um einen Zweifeldtensor handelt. Der 1. Piola-Kirchhoff-Spannungstensor wird auch häufig als Ingenieurspannungstensor bezeichnet, da die einzelnen Spannungskomponenten, im Gegensatz zu denen des Cauchy-Spannungstensors, auf die undeformierte Fläche bezogen werden.

Ist es erforderlich die Impulsbilanz (A.27) bezüglich der Referenzkonfiguration B_0 anzugeben, gelangt man zu der alternativen materiellen Form der 1. Cauchy-Bewegungsgleichung:

$$\operatorname{Div} \mathbf{P} + \rho_0 \mathbf{b}_v = \rho_0 \ddot{\mathbf{x}}. \quad (\text{A.38})$$

Analog zu Gleichung (A.33) folgt aus der Drehimpulsbilanz die Bedingung

$$\mathbf{P} \cdot \mathbf{F}^T = \mathbf{F} \cdot \mathbf{P}^T \quad (\text{A.39})$$

die verdeutlicht, dass der 1. Piola-Kirchhoff-Spannungstensor $\mathbf{P}$ nicht symmetrisch ist.

Da man in der Referenzkonfiguration einfacher mit symmetrischen Spannungstensoren arbeitet, ist es sinnvoll einen weiteren, den 2. *Piola-Kirchhoff-Spannungstensor* $\mathbf{S}$ zu definieren:

$$\mathbf{S} = \mathbf{F}^{-1} \mathbf{P} = J \mathbf{F}^{-1} \boldsymbol{\sigma} \mathbf{F}^{-T} = J \sigma^{ij} \mathbf{G}_i \otimes \mathbf{G}_j. \quad (\text{A.40})$$

$\mathbf{S}$ stellt eine reine Rechengröße dar und ist physikalisch nicht zu interpretieren. Dennoch spielt dieser Spannungstensor eine wichtige Rolle, da er das zu dem Green-Lagrange-Verzerrungstensor, Gleichung (A.14), konjugierte Spannungsmaß darstellt.

Neben dem Cauchy-Spannungstensor $\boldsymbol{\sigma}$ wird häufig der durch eine *push forward* Operation des 2. Piola-Kirchhoff-Spannungstensors gewonnene *Kirchhoff-Spannungstensor*

$$\boldsymbol{\tau} = \mathbf{F} \mathbf{S} \mathbf{F}^T = J \boldsymbol{\sigma} = J \sigma^{ij} \mathbf{g}_i \otimes \mathbf{g}_j. \quad (\text{A.41})$$

verwendet, welcher in der Momentankonfiguration definiert ist.

A.2.4 Energieerhaltung

Die Energiebilanz, die auch als 1. Hauptsatz der Thermodynamik bezeichnet wird, besagt, dass die materielle Zeitableitung der totalen Energie E gleich der Summe der mechanischen Leistung P aller äußeren Kräfte und der äußeren Wärmezufuhr Q ist. Auf die Berücksichtigung von chemischen, nuklearen sowie elektrischen Energien wurde an dieser Stelle verzichtet. Es ergibt sich somit:

$$\dot{E} = P + Q. \quad (\text{A.42})$$

Mit der Definition der spezifischen inneren Energie U , der spezifischen Wärmezufuhr r und dem räumlichen Wärmezufußvektor $\mathbf{q}$ ergibt sich aus Gleichung (A.42)

$$\frac{d}{dt} \int_{B_t} \rho \left(U + \frac{1}{2} \dot{\mathbf{x}} \cdot \dot{\mathbf{x}} \right) dv = \int_{B_t} \rho (\mathbf{b}_v \cdot \dot{\mathbf{x}} + r) dv + \int_{\partial B_t} (\mathbf{t} \cdot \dot{\mathbf{x}} - \mathbf{q} \cdot \mathbf{n}) da. \quad (\text{A.43})$$

Durch die Anwendung des Gaußschen Integralsatzes liefert Gleichung (A.43)

$$\frac{d}{dt} \int_{B_t} \rho \left(U + \frac{1}{2} \dot{\mathbf{x}} \cdot \dot{\mathbf{x}} \right) dv = \int_{B_t} ((\operatorname{div} \boldsymbol{\sigma} + \rho \mathbf{b}_v) \cdot \dot{\mathbf{x}} + \boldsymbol{\sigma} : \mathbf{d} + \rho r - \operatorname{div} \mathbf{q}) dv. \quad (\text{A.44})$$

Hierin beschreibt $\mathbf{d}$ den *Deformationsgeschwindigkeitstensor*, der mit Hilfe von $\dot{\mathbf{F}} = \dot{\mathbf{g}}_i \otimes \mathbf{G}^i$ zu

$$\mathbf{d} = \frac{1}{2} (\dot{\mathbf{F}} \cdot \mathbf{F}^{-1} + \mathbf{F}^{-T} \cdot \dot{\mathbf{F}}^T) = \frac{1}{2} (\dot{\mathbf{g}}_i \otimes \mathbf{g}^i + \mathbf{g}^i \otimes \dot{\mathbf{g}}_i) \quad (\text{A.45})$$

angegeben werden kann. Er stellt den symmetrischen Anteil des *räumlichen Geschwindigkeitsgradienten*

$$\mathbf{l} = \operatorname{grad} \dot{\mathbf{x}} = \frac{\partial \dot{\mathbf{x}}}{\partial \mathbf{X}} \cdot \mathbf{F}^{-1} = \dot{\mathbf{F}} \cdot \mathbf{F}^{-1} = \dot{\mathbf{g}}_i \otimes \mathbf{g}^i \quad (\text{A.46})$$

dar. Der schiefsymmetrischen Anteil

$$\mathbf{w} = \frac{1}{2} (\dot{\mathbf{F}} \cdot \mathbf{F}^{-1} - \mathbf{F}^{-T} \cdot \dot{\mathbf{F}}^T) = \frac{1}{2} (\dot{\mathbf{g}}_i \otimes \mathbf{g}^i - \mathbf{g}^i \otimes \dot{\mathbf{g}}_i) \quad (\text{A.47})$$

ist als *Drehgeschwindigkeitstensor* oder *Spintensor* bekannt.

Durch Einsetzen der lokalen Impulsbilanz (A.32) lässt sich Gleichung (A.44) zu

$$\frac{d}{dt} \int_{B_t} \rho U dv = \int_{B_t} (\boldsymbol{\sigma} : \mathbf{d} + \rho r - \operatorname{div} \mathbf{q}) dv \quad (\text{A.48})$$

vereinfachen, woraus sich letztlich die lokale Form der Energiebilanz ergibt:

$$\rho \dot{U} = \boldsymbol{\sigma} : \mathbf{d} + \rho r - \operatorname{div} \mathbf{q}. \quad (\text{A.49})$$

Mit Hilfe des materiellen Wärmezufußvektors

$$\mathbf{Q} = J\mathbf{F}^{-T} \cdot \mathbf{q} \quad (\text{A.50})$$

ergibt sich analog zur räumlichen Darstellung der Energiebilanz (A.49) die materielle Form der Energiebilanz zu

$$\rho_0 \dot{U} = \mathbf{S} : \dot{\mathbf{E}} + \rho_0 r - \text{Div } \mathbf{Q}. \quad (\text{A.51})$$

A.2.5 Entropieungleichung

Durch die Existenz der spezifischen Entropie S lässt sich die Clausius-Duhem-Ungleichung, auch bekannt als 2. Hauptsatz der Thermodynamik, zu

$$\frac{d}{dt} \int_{B_t} S \rho \, dv \geq \int_{B_t} \frac{r}{\Theta} \rho \, dv - \int_{\partial B_t} \frac{1}{\Theta} \mathbf{q} \cdot \mathbf{n} \, da \quad (\text{A.52})$$

angeben, wobei Θ die absolute Temperatur darstellt. Die Entropie ist im Allgemeinen keine Erhaltungsgröße, wie es Masse, Impuls, Drehimpuls oder Energie sind. Durch die Clausius-Duhem-Ungleichung wird ausgesagt, dass die spezifische Dissipation nicht negativ ist bzw. sein darf.

Unter Verwendung des Gaußschen Integralsatzes sowie der Energiebilanz lässt sich Gleichung (A.52) zu der lokalen Form des 2. Hauptsatzes der Thermodynamik

$$\rho \Theta \dot{S} - \rho \dot{U} + \boldsymbol{\sigma} : \mathbf{d} - \frac{1}{\Theta} \mathbf{q} \cdot \text{grad } \Theta \geq 0 \quad (\text{A.53})$$

umformen. Analog dazu ergibt sich die materielle Beschreibung zu

$$\rho_0 \Theta \dot{S} - \rho_0 \dot{U} + \mathbf{S} : \dot{\mathbf{E}} - \frac{1}{\Theta} \mathbf{Q} \cdot \text{Grad } \Theta \geq 0. \quad (\text{A.54})$$

Die freie Helmholtz-Energie $W = U - \Theta S$ (vgl. auch Gleichung (3.38)) repräsentiert den Anteil der inneren Energie, der zur Verfügung steht, um die Arbeit bei konstanter Temperatur zu verrichten. Mit ihr ergeben sich aus (A.53) und (A.54) die Beziehungen

$$-\rho (\dot{W} + \dot{\Theta} S) + \boldsymbol{\sigma} : \mathbf{d} - \frac{1}{\Theta} \mathbf{q} \cdot \text{grad } \Theta \geq 0 \quad (\text{A.55})$$

bezogen auf die Momentankonfiguration, sowie

$$-\rho_0 (\dot{W} + \dot{\Theta} S) + \mathbf{S} : \dot{\mathbf{E}} - \frac{1}{\Theta} \mathbf{Q} \cdot \text{Grad } \Theta \geq 0. \quad (\text{A.56})$$

in der Referenzkonfiguration.

A.3 Variationsformulierung - Prinzip der virtuellen Verschiebungen

Für die numerische Umsetzung im Rahmen der Finite-Elemente-Methode ist es erforderlich, die starke Form des Gleichgewichts (A.32) in die schwache Form zu überführen. Hierzu wird das lokale Kräftegleichgewicht mit einer vektorwertigen Testfunktion $\delta \mathbf{u}$ skalar multipliziert. Eine anschließende Integration über das entsprechende Gebiet B_t liefert:

$$\int_{B_t} (\text{div } \boldsymbol{\sigma} + \rho (\mathbf{b}_v - \ddot{\mathbf{x}})) \cdot \delta \mathbf{u} \, dv = 0. \quad (\text{A.57})$$

Durch Anwendung des Gaußschen Integralsatzes sowie der Einarbeitung der Spannungsrandbedingungen $\boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{n} = \bar{\mathbf{t}}$ auf dem Rand ∂B_t und der Verschiebungsrandbedingungen $\mathbf{u} = \bar{\mathbf{u}}$ auf dem Rand ∂B_u erhält man

$$g(\mathbf{u}, \delta \mathbf{u}) = \int_{B_t} \boldsymbol{\sigma} : \text{grad } \delta \mathbf{u} \, dv - \int_{B_t} \rho (\mathbf{b}_v - \ddot{\mathbf{u}}) \cdot \delta \mathbf{u} \, dv - \int_{\partial B_t \sigma} \bar{\mathbf{t}} \cdot \delta \mathbf{u} \, da = 0, \quad (\text{A.58})$$

die räumliche Beschreibung des Prinzips der virtuellen Verschiebungen. Aus Gleichung (A.38) erfolgt auf analoge Weise die materielle Beschreibung des Variationsprinzips:

$$g(\mathbf{u}, \delta \mathbf{u}) = \int_{B_0} \mathbf{P} : \text{Grad } \delta \mathbf{u} \, dV - \int_{B_0} \rho_0 (\mathbf{b}_v - \ddot{\mathbf{u}}) \cdot \delta \mathbf{u} \, dV - \int_{\partial B_0 \sigma} \bar{\mathbf{T}} \cdot \delta \mathbf{u} \, dA = 0. \quad (\text{A.59})$$

In Gleichung (A.59) lässt sich der 1. Piola-Kirchhoff-Spannungstensor mit Hilfe von $\mathbf{P} = \mathbf{F}\mathbf{S}$ durch den 2. Piola-Kirchhoff-Spannungstensor ersetzen. Es gilt:

$$\mathbf{P} : \text{Grad } \delta \mathbf{u} = \mathbf{S} : \mathbf{F}^T \text{Grad } \delta \mathbf{u} = \mathbf{S} : \delta \mathbf{E}. \quad (\text{A.60})$$

Hierin bezeichnet $\delta \mathbf{E}$ die Variation des Green-Lagrange-Verzerrungstensors. Mit (A.60) kann Gleichung (A.59) zu

$$g(\mathbf{u}, \delta \mathbf{u}) = \underbrace{\int_{B_0} \mathbf{S} : \delta \mathbf{E} \, dV}_{g_{\text{int}}} - \underbrace{\int_{B_0} \rho_0 (\mathbf{b}_v - \ddot{\mathbf{u}}) \cdot \delta \mathbf{u} \, dV - \int_{\partial B_0 \sigma} \bar{\mathbf{T}} \cdot \delta \mathbf{u} \, dA}_{g_{\text{ext}}} = 0 \quad (\text{A.61})$$

umgeschrieben werden. Der erste Term in Gleichung (A.61) (g_{int}) entspricht der virtuellen inneren Arbeit, die beiden letzten Terme (g_{ext}) beschreiben die virtuelle äußere Arbeit sowie den Trägheitsterm, auf die in Kapitel 4 zurückgegriffen wird.

B

Materialmodelle: Von der Kette zum Netzwerk

Materialmodelle, die in der Lage sind das Materialverhalten von Polymeren zu beschreiben, lassen sich in drei Gruppen einteilen. Die erste Gruppe beinhaltet die Modelle, die auf der statistischen Mechanik basieren. Dabei wird auf das Materialverhalten der einzelnen idealen Kette zurückgegriffen und daraus das Materialverhalten für das gesamte Netzwerk hergeleitet. Die zweite Gruppe beinhaltet die phänomenologisch invariantenbasierten Modelle, und in die dritte Gruppe fallen die streckungsbasierten Materialmodelle.

Auf der Grundlage dieser Gliederung wird in diesem Teil des Anhangs ein Überblick über eine Auswahl existierender Materialmodelle aufgezeigt, die große Unterschiede in ihren jeweiligen Konzepten und der damit verbundenen mathematischen Komplexität aufweisen. Dabei wird im Falle der ersten Gruppe die Herleitung eines Netzwerkmodells, basierend auf der "statistischen" Theorie, kurz aufgezeigt und diskutiert. Bei den beiden anderen Modellgruppen wird an dieser Stelle auf die Herleitungen nicht eingegangen, da diese sehr modellspezifisch sind. Jedoch können Details zu den Herleitungen der jeweiligen Originalliteratur entnommen werden.

Die Modelle aller Gruppen werden im Folgenden zunächst beschrieben und schließlich mit Experimenten von TRELOAR 1944 verglichen. Bei diesen Experimenten eines vulkanisierten Materials handelt es sich um die drei typischen Verformungszustände uniaxialer Zug, reiner Schub und biaxialer Zug (vgl. Abbildung 5.28). Die einzelnen Materialmodelle werden an diese drei Experimente mit Hilfe eines Optimierungsalgorithmus zur Bestimmung von Materialparametern, der im Anhang C detailliert beschrieben wird, angepasst. Dabei ist die Fähigkeit der einzelnen Modelle, das resultierende Materialverhalten bei den drei oben beschriebenen Verformungszuständen mit ausreichender Genauigkeit wiederzugeben, ein Maß für die Leistungsfähigkeit des jeweiligen Modells.

Bemerkung B.1. Um aufwändiges Umblättern zu vermeiden, werden an dieser Stelle die Vergleiche zwischen Experimenten und Materialmodellen nochmals in Form von Abbildungen dargestellt. Die gleichen Spannungs-Streckungs-Kurven der unterschiedlichen Materialmo-

delle sind auch in Kapitel 5.3 zu finden, jedoch dort im Vergleich mit dem in dieser Arbeit vorgestellten Ansatz. ■

B.1 Statistischbasierte Materialmodelle

In Kapitel 3 wurden Modelle auf der Basis der statistischen Mechanik formuliert, die das Materialverhalten einer *einzelnen* Polymerkette wiedergeben. Im Laufe dieses Abschnittes werden Modelle aufgezeigt sowie hergeleitet, die in der Lage sind, das Materialverhalten eines *gesamten* Netzwerkes wiederzugeben. Die ersten Ansätze, das Materialverhalten einer Kette (Mikroebene) auf das Netzwerk (Makroebene) zu übertragen, stammen beispielsweise von KUHN 1936, WALL 1942, JAMES & GUTH 1943, TRELOAR 1943A und TRELOAR 1943B. Dabei handelt es sich um die so genannte "statische" Netzwerktheorie, bei der die Bindungen des Netzwerkes als permanent angenommen werden. Das bedeutet, dass Modelle, die dieser Theorie unterliegen, nur rein elastisches Materialverhalten beschreiben können. Demgegenüber steht die so genannte "transiente" Netzwerktheorie, bei der davon ausgegangen wird, dass einzelne Bindungen aufreißen und sich wieder verbinden können (vgl. Kapitel 7).

B.1.1 Gaußsche Netzwerktheorie

Die so genannte Gaußsche Netzwerktheorie basiert auf folgenden Annahmen (vgl. TRELOAR 1975):

- (a) Alle Ketten des Netzwerkes weisen die gleiche durchschnittliche Länge nl auf.
- (b) Die Kettenendenabstände r unterliegen der Gauß-Verteilung, siehe Gleichung (3.30) und (3.31).
- (c) Es gilt die Affinitätsannahme. Das heißt, wird das Netzwerk deformiert, so ändern sich die Längskomponenten der einzelnen Ketten proportional zu den Abmessungen des gesamten Netzwerkes (vgl. Abbildung B.1).
- (d) Eine Volumenänderung ist ausgeschlossen.

Von den oben gezeigten Annahmen besitzt die Affinitätsannahme die größte Bedeutung. Um diesen Themenkomplex näher zu beschreiben, sei ein undeformiertes Netzwerk mit den Abmessungen a_{x0} , a_{y0} und a_{z0} definiert, siehe Abbildung B.1 (a). Wird das Netzwerk einer beliebigen, homogenen Belastung in x -, y - und z -Richtung unterworfen, so lassen sich die Abmessungen des deformierten Netzwerkes mit Hilfe der Faktoren λ_x , λ_y und λ_z wie folgt beschreiben

$$a_x = \lambda_x a_{x0}, \quad a_y = \lambda_y a_{y0}, \quad a_z = \lambda_z a_{z0}. \quad (\text{B.1})$$

Nach Annahme (a) besteht jede Kette des Netzwerkes aus n Monomeren bzw. Kettensegmenten. Der Kettenendenabstand einer undeformierten Kette kann durch den Vektor $\mathbf{r}_0$ beschrieben werden (vgl. Abbildung B.1 (a)). Die Projektionen dieses Vektors entlang der x -, y - und z -Achsen sind durch die Komponenten r_{x0} , r_{y0} und r_{z0} definiert. Auf Grund der affinen Deformation können diese Komponenten im deformierten Zustand des Netzwerkes zu

$$r_x = \lambda_x r_{x0}, \quad r_y = \lambda_y r_{y0}, \quad r_z = \lambda_z r_{z0} \quad (\text{B.2})$$

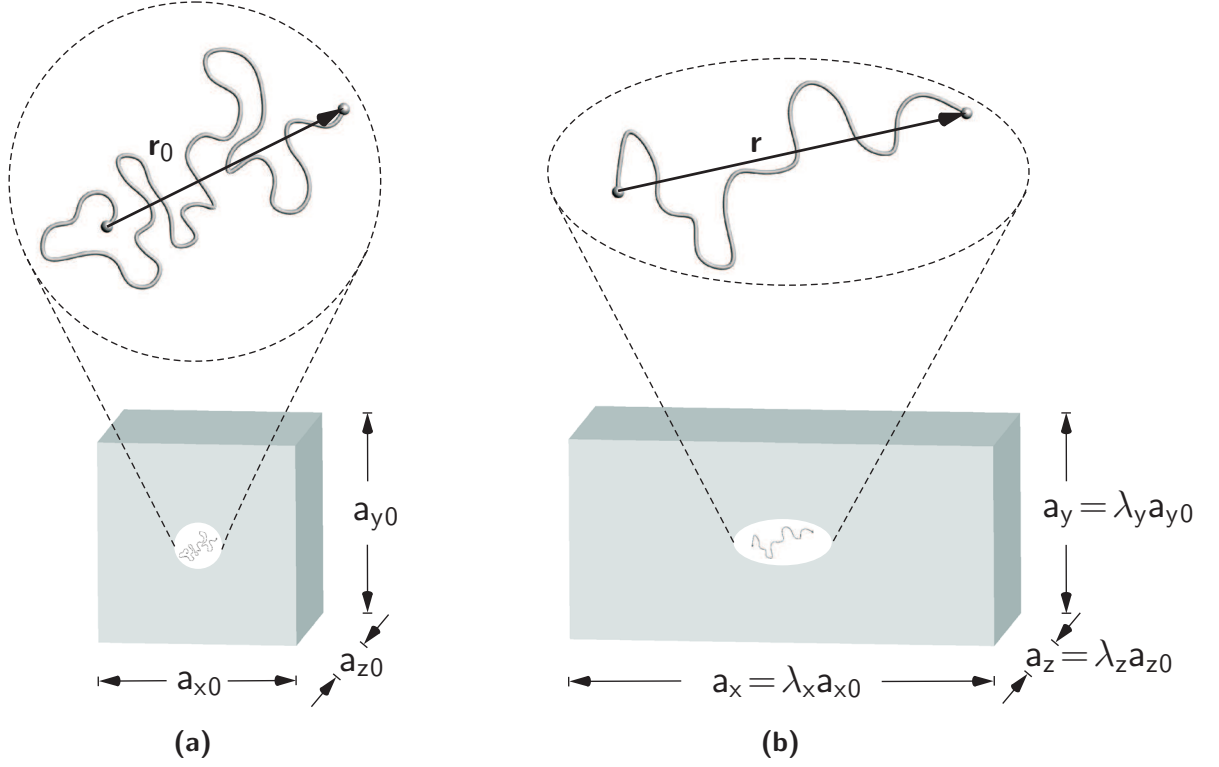


Abbildung B.1. Affine Deformation eines Netzwerkes unter Berücksichtigung einer einzelnen Kette: (a) undeformiertes Netzwerk/Kette und (b) deformiertes Netzwerk/Kette

angegeben werden.

Die Entropie einer einzelnen Kette, bestehend aus n Segmenten der Länge l , hat folgende Form

$$S_{\text{chain}} = -\frac{3}{2} k \frac{\mathbf{r}^2}{n l^2} = -\frac{3}{2} k \frac{r_x^2 + r_y^2 + r_z^2}{n l^2}. \quad (\text{B.3})$$

Die Entropiedifferenz einer einzelnen Kette zwischen dem deformierten und undeformierten Zustand lässt sich unter Zuhilfenahme von Annahme (b) zu

$$\begin{aligned} \Delta S_{\text{chain}} &= -\frac{3}{2} k \frac{r_x^2 + r_y^2 + r_z^2}{n l^2} + \frac{3}{2} k \frac{r_{x0}^2 + r_{y0}^2 + r_{z0}^2}{n l^2} \\ &= -\frac{3}{2} k \frac{(\lambda_x^2 - 1) r_{x0}^2 + (\lambda_y^2 - 1) r_{y0}^2 + (\lambda_z^2 - 1) r_{z0}^2}{n l^2} \end{aligned} \quad (\text{B.4})$$

ausdrücken. Die Entropiedifferenz des gesamten Netzwerkes ist die Summe der Entropiedifferenzen aller sich im Netzwerk befindlichen Ketten

$$\Delta S_{\text{net}} = -\frac{3}{2} \frac{k}{n l^2} \left[(\lambda_x^2 - 1) \sum_{i=1}^N (r_{x0})_i^2 + (\lambda_y^2 - 1) \sum_{i=1}^N (r_{y0})_i^2 + (\lambda_z^2 - 1) \sum_{i=1}^N (r_{z0})_i^2 \right]. \quad (\text{B.5})$$

In Gleichung (B.5) beschreibt N die Anzahl der Ketten im Netzwerk. Die Komponenten des Kettenendenvektors im undeformierten Zustand können im Sinne ihres Mittelwertes mit

$$r_{x0}^2 = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N (r_{x0})_i^2 = \frac{n l^2}{3} = r_{y0}^2 = r_{z0}^2 \quad (\text{B.6})$$

dargestellt werden. Damit kann die Summe der Vektorkomponenten aller N Ketten leicht zu

$$\sum_{i=1}^N (r_{x0})_i^2 = \sum_{i=1}^N (r_{y0})_i^2 = \sum_{i=1}^N (r_{z0})_i^2 = \frac{N}{3} n l^2 \quad (\text{B.7})$$

aufgestellt werden. Wird (B.7) in Gleichung (B.5) eingesetzt, ergibt sich die Entropiedifferenz des Netzwerkes zu

$$\begin{aligned} \Delta S_{\text{net}} &= -\frac{3}{2} k \frac{(\lambda_x^2 - 1)(N/3) n l^2 + (\lambda_y^2 - 1)(N/3) n l^2 + (\lambda_z^2 - 1)(N/3) n l^2}{n l^2} \\ &= -\frac{N k}{2} (\lambda_x^2 + \lambda_y^2 + \lambda_z^2 - 3). \end{aligned} \quad (\text{B.8})$$

Letztlich kann die Verzerrungsenergiefunktion des Netzwerkes mit Hilfe der Entropiedifferenz wie folgt angegeben werden

$$W_{\text{net}} = -\Theta \Delta S_{\text{net}} = \frac{N k \Theta}{2} (\lambda_x^2 + \lambda_y^2 + \lambda_z^2 - 3). \quad (\text{B.9})$$

Das Produkt $N k \Theta$ beschreibt den Schub- oder auch Schermodul und ist somit ein Maß für die Steifigkeit des Materials. Gleichung (B.9) ist identisch mit dem so genannten Neo-Hooke-Materialmodell, siehe Kapitel B.2.1, und ist eines der einfachsten Materialmodelle in Hinsicht auf dessen mathematische Komplexität. Auf der anderen Seite hat das Modell den Nachteil, dass es nur für kleine Verformungen zufriedenstellende Ergebnisse liefert, siehe Abbildung B.6 (a).

B.1.2 Nicht-Gaußsche Netzwerktheorie

Wie schon in Kapitel 3.3.1 gezeigt wurde, hat die Gauß-Kette den Nachteil, dass sie das Materialverhalten nur für geringe Verformungen hinreichend genau beschreibt. Als Abhilfe wurde die so genannte Langevin-Kette eingeführt. Ähnliches Verhalten ist auch auf der Makroebene des Netzwerkes zu finden. So ist das Gauß-Netzwerkmodell nicht in der Lage, das Materialverhalten von Polymeren im Bereich großer Verformungen wiederzugeben. Um diesem Problem entgegen zu wirken, wird hier die nicht-Gaußsche Netzwerktheorie, basierend auf der Langevin-Statistik, entwickelt.

Einer der einfachsten Ansätze findet sich neben dem von KUHN & GRÜN 1942 bei JAMES & GUTH 1943. Deren Konzept basiert zum einen auf der Affinitätsannahme, siehe Annahme (c) in Anhang B.1.1, und zum anderen wird davon ausgegangen, dass sich ein Netzwerk aus N Ketten wie drei voneinander unabhängige Teilnetzwerke mit je $N/3$ Ketten parallel zu den kartesischen Koordinatenachsen verhält, siehe Abbildung B.2 (a). Dieses Modell ist auch als "3-Ketten-Modell" (vgl. WANG & GUTH 1952) bekannt.

Im Laufe der Zeit wurden weitere Netzwerkmodelle entwickelt, was daraufhin zur ersten vollen Netzwerktheorie, von TRELOAR 1954 entwickelt und von TRELOAR & RIDING 1979 erweitert, führte. Im Folgenden sollen die wesentlichen Schritte der Herleitung dieses Modells als Beispiel einer nicht-Gaußschen Netzwerktheorie kurz erläutert werden.

Die kartesischen Koordinaten x_0 , y_0 und z_0 des Kettenendes einer unverformten Kette,

wobei die kartesischen Koordinaten aus einer Transformation der Kugelkoordinaten r_0 , δ_0 und γ_0 stammen, lassen sich mit

$$x_0 = r_0 \sin \gamma_0 \cos \delta_0, \quad y_0 = r_0 \sin \gamma_0 \sin \delta_0, \quad z_0 = r_0 \cos \gamma_0 \quad (\text{B.10})$$

beschreiben. Durch die Affinitätsannahme ergeben sich für die verformte Kette die Beziehungen

$$x = \lambda_x r_0 \sin \gamma_0 \cos \delta_0, \quad y = \lambda_y r_0 \sin \gamma_0 \sin \delta_0, \quad z = \lambda_z r_0 \cos \gamma_0, \quad (\text{B.11})$$

was dann zu

$$r^2 = r_0^2 (\lambda_x^2 \sin^2 \gamma_0 \cos^2 \delta_0 + \lambda_y^2 \sin^2 \gamma_0 \sin^2 \delta_0 + \lambda_z^2 \cos^2 \gamma_0) \quad (\text{B.12})$$

führt. Die Anzahl der Ketten je Längeneinheit ist durch $N r^2 \sin \gamma_0 d\gamma_0 d\delta_0$ gegeben, die analoge, volumenbezogene Größe lautet

$$dN = \frac{N}{4\pi} \sin \gamma_0 d\gamma_0 d\delta_0. \quad (\text{B.13})$$

Die Verzerrungsenergiefunktion des gesamten Netzwerkes lässt sich nun in Abhängigkeit von der Energiefunktion der einzelnen Kette

$$W_{\text{chain}} = n k \Theta \left(\frac{r}{nl} \beta + \ln \frac{\beta}{\sinh \beta} \right) \quad (\text{B.14})$$

sowie mit der inversen Langevin-Funktion in Gleichung (3.58) bzw. (3.60) zu

$$W = \frac{N}{4\pi} \int_{\delta_0=0}^{2\pi} \int_{\gamma_0=0}^{\pi} W_{\text{chain}} \sin \gamma_0 d\gamma_0 d\delta_0 \quad (\text{B.15})$$

berechnen. In Gleichung (B.20) ist obiger Sachverhalt in Abhängigkeit von der Kettenstreckung $\lambda_{\text{chain}} = r/nl$ dargestellt. Es ist leicht einzusehen, dass die Integration der obigen Gleichung nur numerisch durchführbar ist und relativ viel Rechenzeit erfordert. Aus diesem Grunde entwickelten beispielsweise WU & VAN DER GIESSEN 1992 und WU & VAN DER GIESSEN 1993 wiederum Teilnetzwerktheorien, siehe dazu Kapitel B.1.7. Im Folgen-

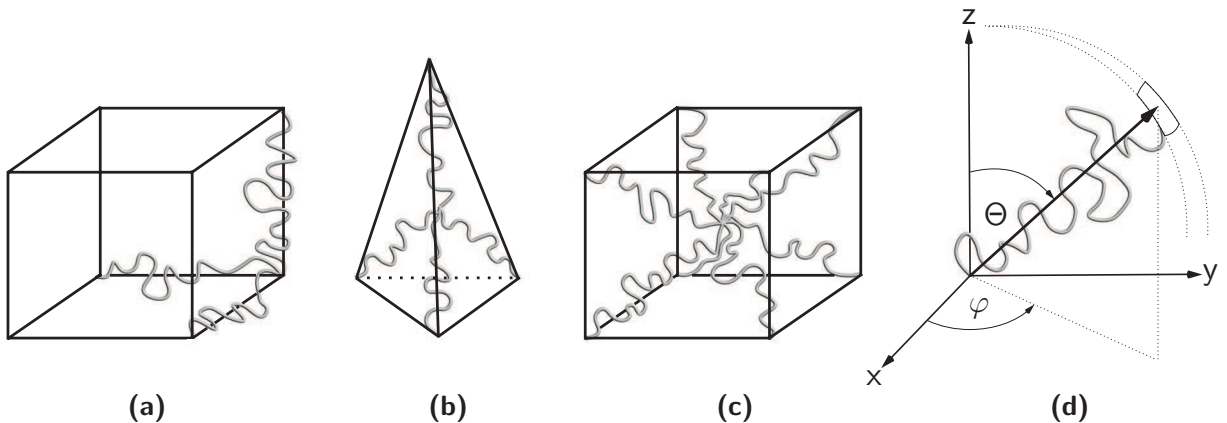


Abbildung B.2. Geometrische Darstellung von Netzwerkmodellen: (a) Wang-Guth-Modell, (b) Flory-Rehner-Modell, (c) Arruda-Boyce-Modell und (d) Wu-Van der Giessen-Modell

den werden nun einzelne statistischbasierte Netzwerkmodelle dargestellt und anhand von Vergleichen mit Experimenten diskutiert.

B.1.3 Wang-Guth-Modell

Bei dem Netzwerkmodell von WANG & GUTH 1952 sind drei Ketten in einer Ecke eines Würfels miteinander verbunden, so dass jeweils eine Kette in eine Raumrichtung ausgerichtet ist (vgl. Abbildung B.2 (a)). Die Ketten verformen sich affin mit dem Würfel und die Streckung jeder einzelnen Kette weist eine korrespondierende Streckung zu der Streckung in Hauptraumrichtung auf. Die Verzerrungsenergiefunktion hat die folgende Form

$$W_{\text{WG}} = \frac{Nk\Theta}{3} \sqrt{n} \left[\lambda_1 \beta_1 + \sqrt{n} \left(\frac{\beta_1}{\sinh \beta_1} \right) + \lambda_2 \beta_2 + \sqrt{n} \left(\frac{\beta_2}{\sinh \beta_2} \right) + \lambda_3 \beta_3 + \sqrt{n} \left(\frac{\beta_3}{\sinh \beta_3} \right) \right]. \quad (\text{B.16})$$

In dieser Gleichung beschreibt k die Boltzmann-Konstante, Θ die absolute Temperatur, N die Anzahl der Ketten, n die Anzahl der Kettensegmente und $\beta_i = \mathcal{L}^{-1}(\lambda_i/\sqrt{n})$, $i = 1, 2, 3$, die Inverse der Langevin-Funktion $\mathcal{L}(\beta_i) = \coth \beta_i - 1/\beta_i$. Wie man in Abbildung B.3 (a)

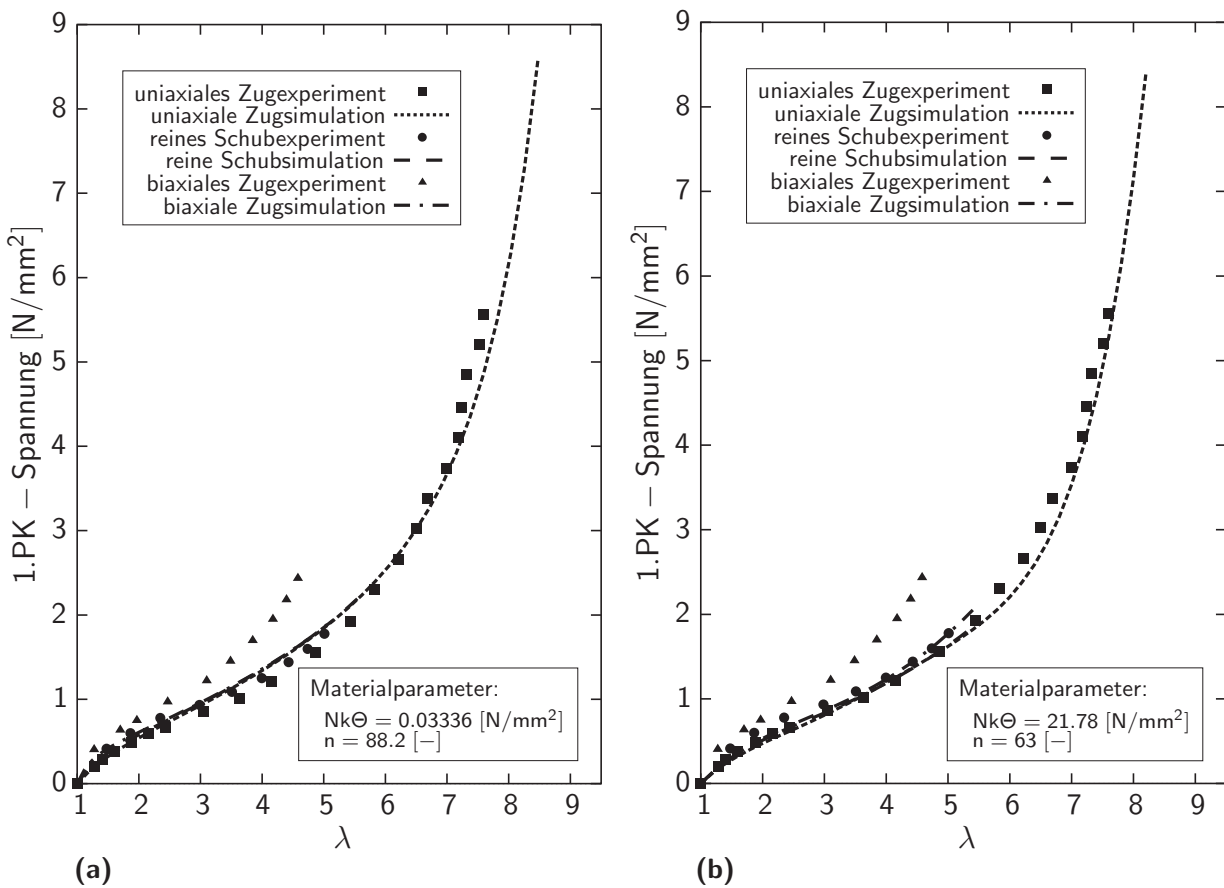


Abbildung B.3. Vergleich zwischen Experiment und Simulation: (a) Wang-Guth-Modell und (b) Flory-Rehner-Modell

erkennen kann, ist es möglich, das Modell mit hinreichender Genauigkeit an den uniaxialen Zugversuch anzupassen. Für den reinen Schub- und biaxialen Zugversuch jedoch weist das Modell größere Unterschiede auf. Besonders bei dem biaxialen Zugversuch zeigt sich ein zu weiches Materialverhalten.

B.1.4 Flory-Rehner-Modell

Im Flory-Rehner-Modell, siehe FLORY & REHNER 1943 und TRELOAR 1944, sind vier Gauß-Ketten in der Mitte eines regulären Tetraeders miteinander verbunden, die anderen Kettenenden bilden die Form eines Tetraeders (vgl. Abbildung B.2 (b)). Wird die Position des Punktes im Inneren des Tetraeders stationär gehalten, so ist die Verformung des gesamten Systems affin und die Verzerrungsenergiefunktion dieses, aus Gauß-Ketten bestehenden Systems identisch mit der in Gleichung (B.9). TRELOAR 1946 erweiterte das Modell für den Fall nicht-Gaußscher Ketten und erlaubte somit dem im Inneren des Tetraeders liegenden Punkt sich nichtaffin zu verformen. Für diesen Fall der nichtaffinen Verformung kann kein expliziter Ausdruck für die Verzerrungsenergiefunktion angegeben werden.

An dieser Stelle wird eine Methode benutzt, die auch schon von TRELOAR 1954 vorgeschlagen wurde. Dabei wird das Gleichgewicht an dem Netzknoten im Inneren des Tetraeders mit Hilfe der iterativen Newton-Raphson-Methode gesucht, so dass das Spannungs-Streckungs-Verhältnis numerisch in jedem Streckungssinkrement berechnet werden kann. Das Ergebnis dieser Berechnungen ist in Abbildung B.3 (b) dargestellt. Ähnlich wie auch bei dem WG-Modell zeigt das FR-Modell bei dem biaxialen Zugversuch ein zu weiches Materialverhalten, dagegen weist das Modell bei den anderen Deformationszuständen eine gute Übereinstimmung mit den Versuchsdaten auf.

B.1.5 Arruda-Boyce-Modell

ARRUDA & BOYCE 1993 entwickelten ein Modell, bei dem die Ketten in der Mitte eines Würfels miteinander verbunden sind und somit auf den Raumdiagonalen des Würfels liegen (vgl. Abbildung B.2 (c)). Auf Grund der symmetrischen Anordnung der Ketten bleibt der innerhalb des Würfels liegende Punkt auch während einer Verformung immer in der Mitte der Struktur. Die Streckung, die in jeder Kette den gleichen Wert aufweist, kann zu

$$\lambda_{\text{chain}} = \sqrt{\frac{1}{3} (\lambda_1^2 + \lambda_2^2 + \lambda_3^2)} \quad (\text{B.17})$$

berechnet werden, dabei beschreiben λ_i , $i = 1, 2, 3$ die Hauptstreckungen in den Hauptraumrichtungen. Durch Berücksichtigung dieses Verhältnisses erhält man die Verzerrungsenergiefunktion

$$W_{\text{AB stat}} = Nk \Theta \sqrt{n} \left[\beta_{\text{chain}} \lambda_{\text{chain}} + \sqrt{n} \ln \left(\frac{\beta_{\text{chain}}}{\sinh \beta_{\text{chain}}} \right) \right] \quad (\text{B.18})$$

mit

$$\beta_{\text{chain}} = \mathcal{L}^{-1} \left(\frac{\lambda_{\text{chain}}}{\sqrt{n}} \right). \quad (\text{B.19})$$

In Gleichung (B.19) beschreibt $\mathcal{L}^{-1}(\lambda_{\text{chain}}/\sqrt{n})$ die inverse Langevin-Funktion, die durch eine Reihenentwicklung nach Kapitel 3.3.2 zu ersetzen ist. Abbildung B.4 zeigt, dass das AB-Modell in allen Verformungszuständen eine zufriedenstellende Übereinstimmung mit den Experimenten aufweist.

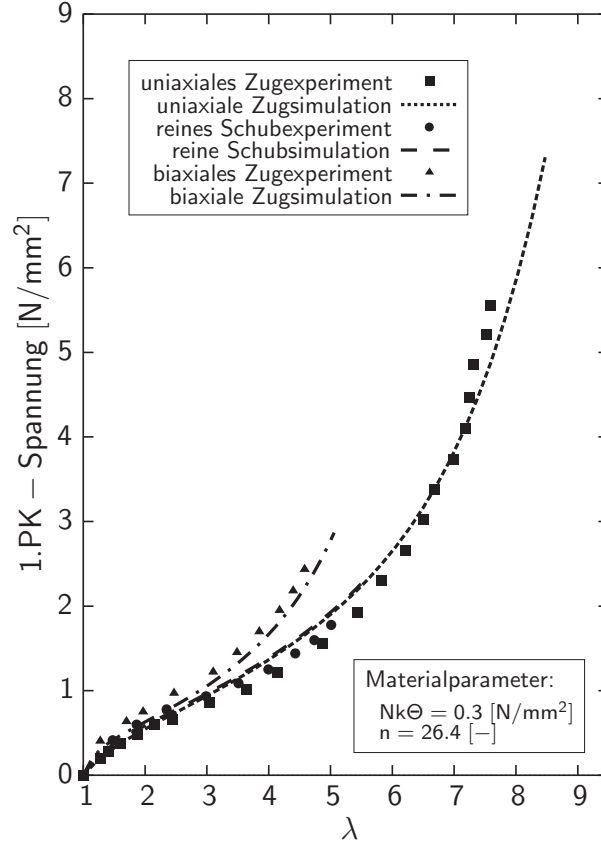


Abbildung B.4. Vergleich zwischen Experiment und Simulation: Arruda-Boyce-Modell

B.1.6 Wu-Van der Giessen-Modell

Bei dem Netzwerkmodell nach TRELOAR 1975 und WU & VAN DER GIESSEN 1993 wird von einem Netzwerk ausgegangen, welches auf willkürlich im Raum verteilten Ketten basiert, die sich affin verformen (vgl. Abbildung B.2 (d)). Die Verzerrungsenergiefunktion lässt sich durch Integration über alle Ketten finden:

$$W_{\text{WVG}} = \frac{N}{4\pi} n k \Theta \int_0^{2\pi} \int_0^{\pi} \left[\frac{\lambda_{\text{chain}}}{\sqrt{n}} \beta + \ln \frac{\beta}{\sinh \beta} \right] \sin \Theta \, d\Theta \, d\varphi. \quad (\text{B.20})$$

Dabei ist die Verzerrungsenergiefunktion abhängig von β , der inversen Langevin-Funktion (vgl. (3.58)), sowie von der Kettenstreckung λ_{chain} . Das Quadrat der Kettenstreckung berechnet sich letztlich zu

$$\lambda_{\text{chain}}^2 = \lambda_1^2 \sin^2 \Theta \cos^2 \varphi + \lambda_2^2 \sin^2 \Theta \sin^2 \varphi + \lambda_3^2 \cos^2 \Theta. \quad (\text{B.21})$$

Es wird deutlich, dass das Doppelintegral in (B.20) nur numerisch berechnet werden kann. Aber auch dann ist das Lösen dieser Gleichung im Vergleich zu anderen Verzerrungsenergiefunktionen mit einem höheren Zeitaufwand verbunden. Aus diesem Grunde tendieren, wie schon in Anhang B.1.2 beschrieben, jüngere Modelle zu Teilnetzwerktheorien, siehe folgenden Abschnitt.

B.1.7 Teilnetzwerkmodell

Um dem in Anhang B.1.6 dargestellten Problem der recht aufwändigen Berechnung des Doppelintegrals entgegenzuwirken, entwickelten WU & VAN DER GIESSEN 1993 ein Teil-

netzwerkmodell, das die Doppelintegration in Gleichung (B.20) über alle Ketten durch ein gewichtetes Mittel des WG-Modells sowie des AB-Modells mit hinreichender Genauigkeit approximiert. Die Verzerrungsenergiefunktion stellt sich dann als Summe wie folgt dar

$$W_{\text{TN}} = (1 - \rho) W_{\text{WG}} + \rho W_{\text{AB stat.}} \quad (\text{B.22})$$

Der Parameter ρ kann als konstant angesetzt werden oder in geeigneter Relation zu anderen physikalischen Größen gewählt werden. Hier, wie auch bei WU & VAN DER GIESSEN 1993, wird ρ in Relation zur maximal auftretenden Streckung $\lambda_{\text{max}} = \max(\lambda_1, \lambda_2, \lambda_3)$ zu

$$\rho = 0.62 \frac{\lambda_{\text{max}}}{\sqrt{N}} \quad (\text{B.23})$$

gewählt. Der Wert 0.62 wurde in diesem Fall so gewählt, da er die beste Übereinstimmung zum Wu-Van der Giessen-Modell liefert. Diese Linearkombination der beiden Verzerrungsenergiefunktionen stellt sich als sehr gut heraus, da das WG-Modell die Anisotropie eines Netzwerkes überschätzt, während das AB-Modell sie eher unterschätzt, siehe Abbildung B.5 (a).

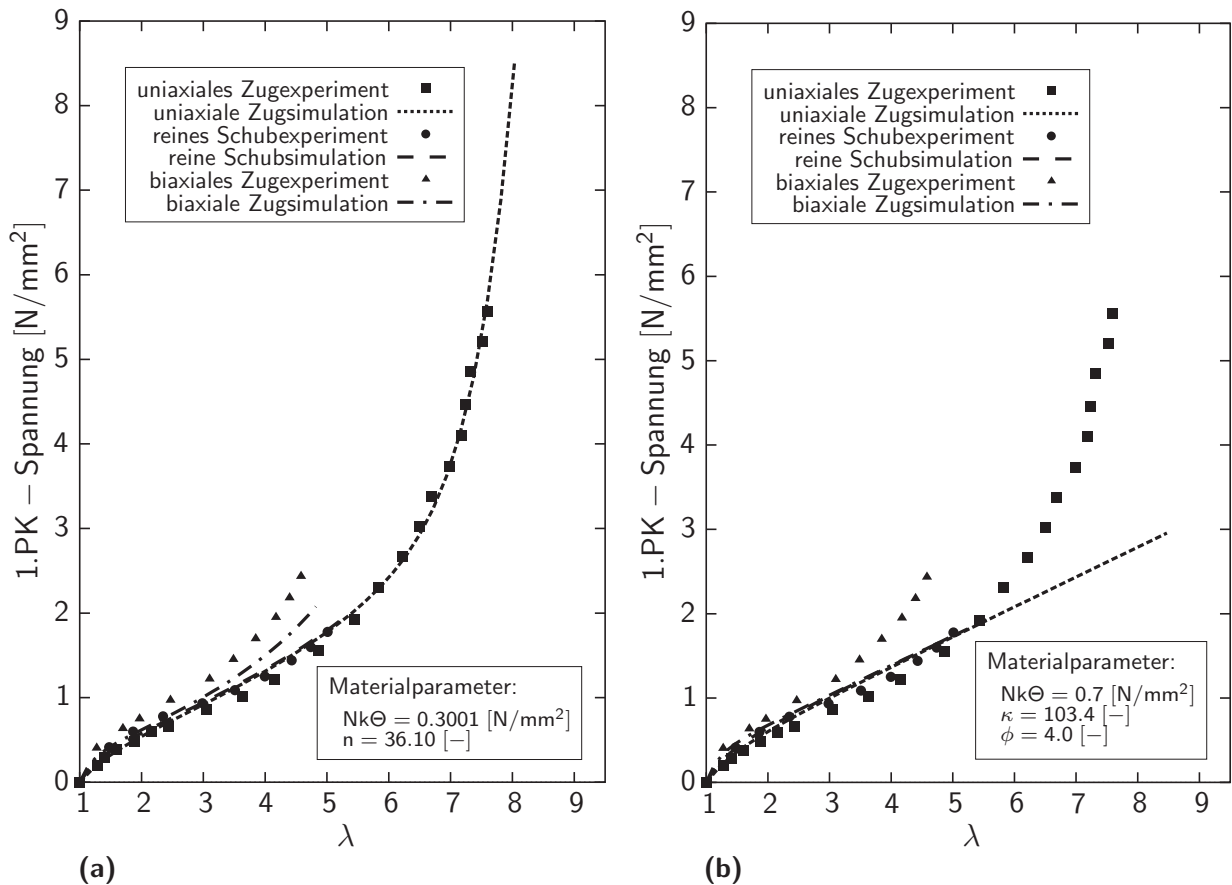


Abbildung B.5. Vergleich zwischen Experiment und Simulation: (a) Teilnetzwerkmodell und (b) Flory-Erman-Modell

B.1.8 Flory-Erman Modell

Um das reale Verhalten von Netzwerken theoretisch behandeln zu können, ist es notwendig, den Betrachtungen gewisse Modellvorstellungen zu Grunde zu legen. Eines der

wohl bekanntesten Modelle ist das Phantomnetzwerkmodell. Es besitzt die unphysikalische Eigenschaft, dass die Ketten sich während der Deformation gegenseitig durchdringen können, ohne dass das Netzwerk zerstört wird. Sie besitzen kein Volumen und treten nicht miteinander in Wechselwirkung. Die möglichen Kettenkonfigurationen sind somit nur von der Lage der Knotenpunkte und nicht von der Nachbarkette abhängig. Ein sehr bekanntes Phantomnetzwerkmodell ist das Modell von FLORY & ERMAN 1982. Die Verzerrungsenergiefunktion dieses Modells wird durch die Summe aus einem Phantomanteil W_{ph} und einem zweiten Anteil W_c gebildet

$$W_{\text{FE}} = W_{\text{ph}} + W_c. \quad (\text{B.24})$$

In Gleichung (B.24) beschreibt W_{ph} die Verzerrungsenergiefunktion der Phantomkette, die Gauß-Charakter hat,

$$W_{\text{ph}} = \frac{1}{2} \xi k \Theta (I_1 - 3) \quad (\text{B.25})$$

mit

$$\xi = \left(1 - \frac{2}{\phi}\right) N. \quad (\text{B.26})$$

Der Parameter N beschreibt die Anzahl der Ketten, die sich in dem Netzwerk befinden, k die Boltzmann-Konstante, Θ die absolute Temperatur und ϕ ist die Anzahl der Ketten, die mit einer anderen Kette verbunden sind. Der zweite Anteil der Verzerrungsenergiefunktion ergibt sich zu

$$W_c = \frac{1}{2} N k \Theta \sum_i [B_i + D_i - \ln(B_i + 1) - \ln(D_i - 1)] \quad (\text{B.27})$$

unter Berücksichtigung von

$$B_i = \kappa^2 (\lambda_i^2 - 1) (\lambda_i^2 + \kappa)^{-2} \quad (\text{B.28})$$

und

$$D_i = \lambda_i^2 \kappa^{-1} B_i. \quad (\text{B.29})$$

In diesen Gleichungen beschreibt κ das Maß der Beschränkung der relativen Bewegung. Werden die Punkte in ihrer Bewegung komplett behindert, so folgt daraus, dass $\kappa \rightarrow \infty$. Der Wert ϕ muss größer als 2 gewählt werden. In Abbildung B.5 (b) ist zu erkennen, dass das FE-Modell in allen 3 Deformationszuständen nicht in der Lage ist, den typischen S-förmigen Kurvenverlauf, besonders bei größeren Streckungen, wiederzugeben. Lediglich bei kleinen Streckungen $\lambda \leq 1.5$ ist eine gewisse Übereinstimmung zwischen den Experimenten und den Simulationen zu erkennen.

B.1.9 Van der Waals-Modell

Das Van der Waals-Modell ist eine phänomenologische Modifikation des Kuhn-Netzwerkmodells, welches die finite Kettenstreckung und globale Interaktionen berücksichtigt, siehe KILIAN 1981, 1983 und 1989. Dieses Modell beinhaltet die nicht-Gaußsche Langevin-Kette (FLORY 1953 und TRELOAR 1975), wobei die Formulierung auf einer Modifikation des "globalen Levels" basiert. Die Verzerrungsenergiefunktion kann wie folgt angegeben werden

$$W_{\text{vdW}} = G \left\{ -(\lambda_m^2 - 3) [\ln(1 - \eta) + \eta] - \frac{2}{3} a \left[\frac{\tilde{I} - 3}{2} \right]^{\frac{3}{2}} \right\} \quad (\text{B.30})$$

mit

$$\tilde{I} = (1 - \beta) I_1 + \beta I_2 \quad (\text{B.31})$$

und

$$\eta = \sqrt{\frac{\tilde{I} - 3}{\lambda_m^2 - 3}}. \quad (\text{B.32})$$

Hierbei ist $\tilde{I}$ eine Invariante, die abhängig von den beiden Hauptinvarianten I_1 und I_2 ist. Das Verhältnis der beiden Hauptinvarianten wird über den Parameter β ($0 \leq \beta \leq 1$) gesteuert. In Gleichung (B.30) ist a als Parameter definiert, welcher die globalen Interaktionen zwischen den Ketten des realen Netzwerkes beschreibt. Die Interaktion wird durch den physikalischen Parameter λ_m bestätigt, der die maximal mögliche Streckung einer einzelnen Kette beschreibt. Weiterhin definiert G den Schubmodul, der durch

$$G \equiv G_0 \Theta / \lambda_m^2 = \varrho R \Theta / \lambda_m^2 M_{st} \quad (\text{B.33})$$

ausgedrückt wird. In (B.33) bezeichnet ϱ die Dichte, Θ die absolute Temperatur, R die Gaskonstante und M_{st} das Molekulargewicht der Streckungsinvarianteneinheit.

B.2 Invariantenbasierte Materialmodelle

Invariantenbasierte Verzerrungsenergiefunktionen eines isotropen, hyperelastischen Materials können wie folgt ausgedrückt werden

$$W = W(I_1, I_2, I_3). \quad (\text{B.34})$$

Dabei ist die Verzerrungsenergiefunktion abhängig von einer oder mehreren der drei Hauptinvarianten I_i , $i = 1, 2, 3$. Die drei Hauptinvarianten des linken Cauchy-Green-Deformationstensors $\mathbf{b} = \mathbf{F}\mathbf{F}^T$, wobei $\mathbf{F}$ den Deformationsgradienten darstellt (vgl. auch Anhang A), ergeben sich zu

$$I_1 = \lambda_1^2 + \lambda_2^2 + \lambda_3^2 \quad (\text{B.35})$$

$$I_2 = \lambda_1^2 \lambda_2^2 + \lambda_2^2 \lambda_3^2 + \lambda_1^2 \lambda_3^2 \quad (\text{B.36})$$

$$I_3 = \lambda_1^2 \lambda_2^2 \lambda_3^2. \quad (\text{B.37})$$

Eine besondere Eigenschaft von Polymeren ist, dass sie unter typischen Belastungen nahezu inkompressibles Materialverhalten aufweisen, da ihr Kompressionsmodul etwa drei Zehnerpotenzen größer ist als ihr Schubmodul. Bei den hier vorgestellten Materialmodellen geht man von der Bedingung aus, dass das Materialverhalten *vollkommen* inkompressibel ist. Dies führt dazu, dass die dritte Hauptinvariante konstant zu

$$I_3 = 1.0 \quad (\text{B.38})$$

gesetzt werden kann. Unter Berücksichtigung von (B.38) kann die Verzerrungsenergiefunktion wie folgt dargestellt werden

$$W = W(I_1, I_2). \quad (\text{B.39})$$

Im Folgenden werden verschiedene kontinuumsbasierte Materialmodelle in der Form, wie sie in der Gleichung (B.34) beziehungsweise (B.39) aufgezeigt wurden, dargestellt und diskutiert.

Eine der allgemeinsten Darstellungen von invariantenbasierten Materialmodellen weist das von RIVLIN 1948B entwickelte Materialmodell in Form eines Polynoms auf

$$W_R = \sum_{i,j=1}^n C_{ij} (I_1 - 3)^i (I_2 - 3)^j. \quad (\text{B.40})$$

In Gleichung (B.40) beschreiben C_{ij} die Materialparameter. Basierend auf dieser Gleichung lassen sich unterschiedliche Materialmodelle definieren.

B.2.1 Neo-Hooke-Modell

Wird in Gleichung (B.40) $i = 1$, $j = 0$ und $n = 1$ gewählt, so erhält man folgendes Materialmodell

$$W_{\text{NH}} = C_{10} (I_1 - 3), \quad (\text{B.41})$$

was auch oft als Neo-Hooke-Modell bezeichnet wird. In diesem Zusammenhang ist zu bemerken, dass die Gleichung (B.41) äquivalent zu der Gleichung (B.9) ist, wenn man den Materialparameter des NH-Modells zu $C_{10} = (1/2) Nk \Theta$ setzt. Das NH-Modell ist von nur einem Parameter C_{10} , dem so genannten Schubmodul, abhängig.

In Abbildung B.6 (a) ist der Vergleich zwischen dem NH-Modell und den Experimenten dargestellt. Es wird deutlich, dass das Modell nicht in der Lage ist, die Experimente mit zufriedenstellender Genauigkeit wiederzugeben. Besonders für große Streckungen zeigt das NH-Modell große Abweichungen, lediglich für kleine Streckungen ($\lambda \leq 1.5$) können die experimentellen Daten hinreichend genau wiedergegeben werden.

B.2.2 Mooney-Rivlin-Modell

Basierend auf der Arbeit von RIVLIN 1948B entwickelte MOONEY 1940 das häufig benutzte Mooney-Rivlin-Modell

$$W_{\text{MR}} = C_{10} (I_1 - 3) + C_{01} (I_2 - 3), \quad (\text{B.42})$$

in dem die beiden Konstanten C_{10} und C_{01} die beiden Materialparameter beschreiben. Um diese Parameter C_{10} und C_{01} zu bestimmen, ist ein Experiment notwendig, in dem eine Hauptinvariante konstant gehalten und die andere systematisch variiert wird. Experimente solcher Art wurden beispielsweise von OBATA ET AL. 1970 durchgeführt.

Abbildung B.6 (b) zeigt die Anpassung des MR-Modells an die Experimente von TRELOAR 1944. Es ist zu erkennen, dass auch dieses Modell nicht in der Lage ist, die drei Deformationszustände mit ausreichender Genauigkeit wiederzugeben, wenngleich die Anpassung hier zufriedenstellender ausfällt als bei dem NH-Modell. Bei den Deformationszuständen uniaxialer Zug sowie reiner Schub ist das Modell nicht fähig, die typische S-förmige Spannungsantwort wiederzugeben. Nur bei dem Lastfall biaxialer

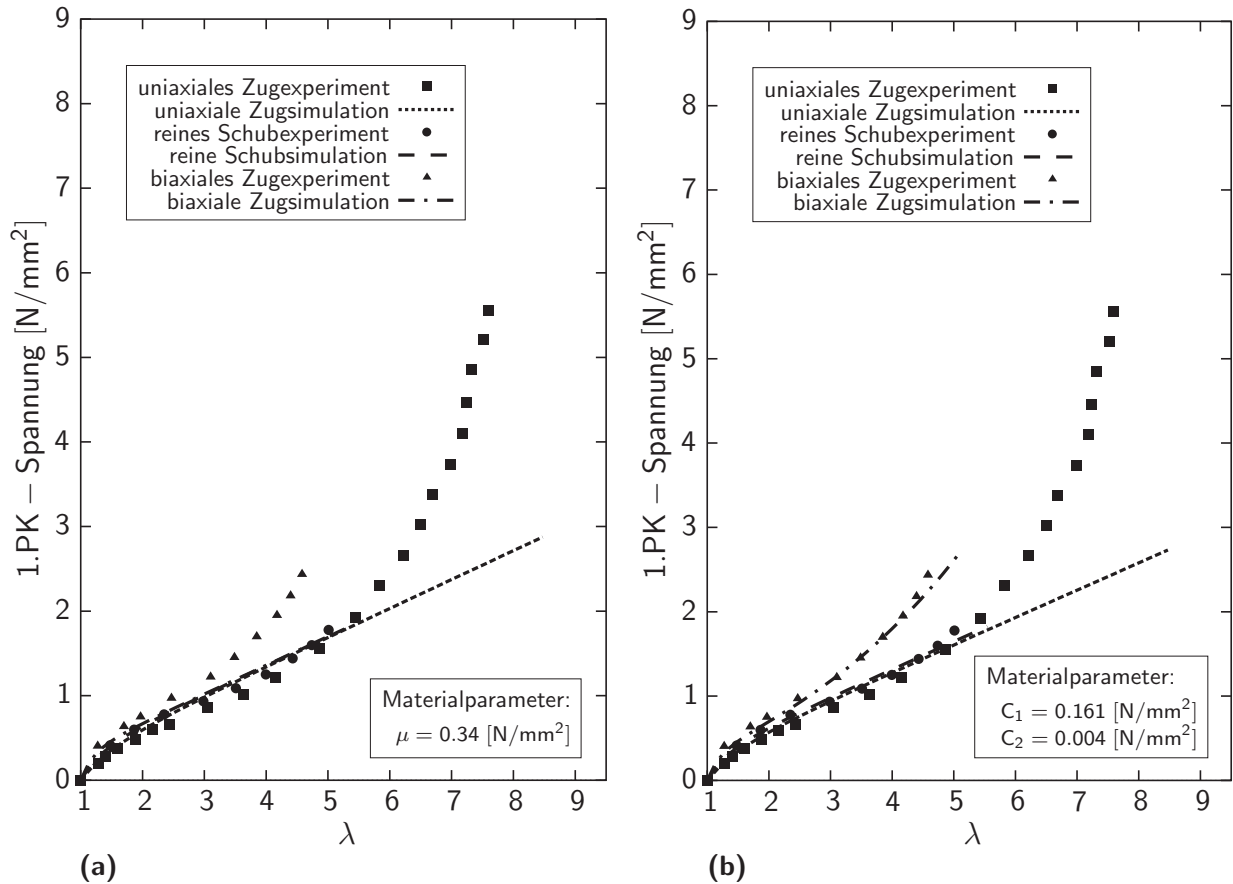


Abbildung B.6. Vergleich zwischen Experiment und Simulation: (a) Neo-Hooke-Modell und (b) Mooney-Rivlin-Modell

Zug ist ein leichter Ansatz der S-Kurve zu erkennen. Generell ist zu sagen, dass das MR-Modell die Experimente nur für moderate Streckungen ($\lambda \leq 4.5$) hinreichend genau wiedergeben kann.

B.2.3 Yeoh-Modell

In Anlehnung an die Verzerrungsenergiefunktion von Rivlin, Gleichung (B.40), wurde angestrebt, Verzerrungsenergiefunktionen mit höheren I_1 -Termen zu entwickeln. Ein Modell diesen Typs ist das von YEOH 1993 erarbeitete Yeoh-Modell

$$W_Y = C_{10} (I_1 - 3) + C_{20} (I_1 - 3)^2 + C_{30} (I_1 - 3)^3. \quad (\text{B.43})$$

In diesem Modell beschreiben C_{10} , C_{20} und C_{30} die Materialparameter, die es durch Experimente zu bestimmen gilt. Abbildung B.7 (a) zeigt den Vergleich des Yeoh-Modells mit den Experimenten.

Für den uniaxialen Zugversuch zeigt das Modell ein zu steifes Verhalten. Ein vergleichbares Verhalten ist auch für das reine Schubexperiment zu erkennen. Für den Lastfall biaxialer Zug weist das Modell dagegen ein zu weiches Materialverhalten auf. Insgesamt kann man jedoch beobachten, dass das Yeoh-Modell in der Lage ist, die Experimente, auch die typische S-Kurve, mit ausreichender Genauigkeit wiederzugeben.

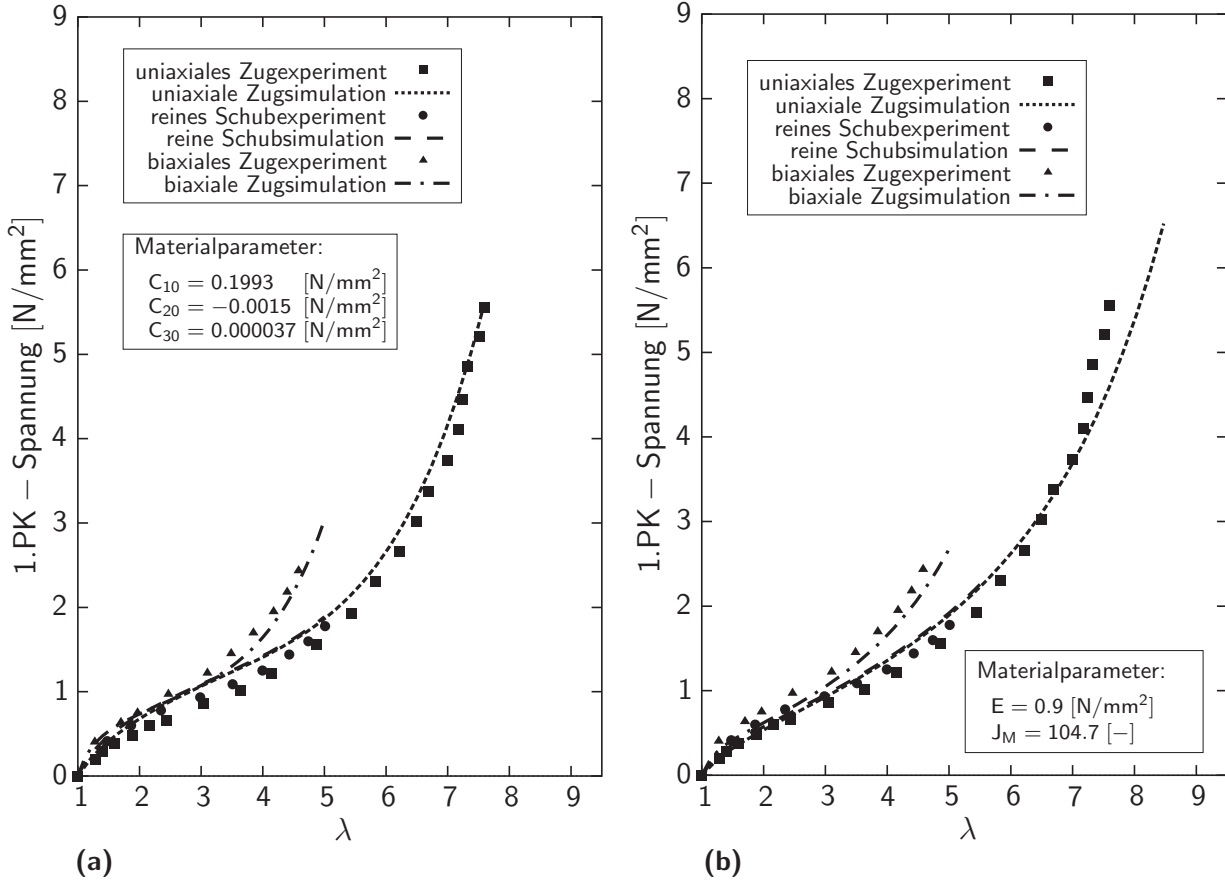


Abbildung B.7. Vergleich zwischen Experiment und Simulation: (a) Yeoh-Modell und (b) Gent-Modell

B.2.4 Gent-Modell

Ein alternatives I_1 -basiertes Materialmodell ist das Modell von GENT 1996

$$W_G = -\frac{E}{6} \ln \left[1 - \frac{J_1}{J_M} \right], \quad (\text{B.44})$$

mit $J_1 = (I_1 - 3)$, E dem Elastizitätsmodul für kleine Verformungen und J_M dem Maximalwert von J_1 . Wie in BOYCE 1996 beschrieben, lässt sich der natürliche Logarithmus in Gleichung (B.44) in Form einer Reihenentwicklung darstellen, so dass sich (B.44) wie folgt umschreiben lässt

$$W_G = \frac{E}{6} \left[(I_1 - 3) + \frac{1}{2J_M}(I_1 - 3)^2 + \frac{1}{3J_M^2}(I_1 - 3)^3 + \dots + \frac{1}{(n+1)J_M^n}(I_1 - 3)^{n+1} \right]. \quad (\text{B.45})$$

Diese Gleichung entspricht dem Ausdruck von Rivlin, Gleichung (B.40), mit allen Koeffizienten C_{i0} , nun aber in Relation zu den Parametern E und J_M .

In Abbildung B.7 (b) wurde das Gent-Modell an die Experimente angepasst, wobei die ersten fünf Terme berücksichtigt wurden. Wie man erkennen kann, zeigen Experiment und Simulation eine recht gute Übereinstimmung.

B.2.5 Arruda-Boyce-Modell

Es ist interessant, dass die Verzerrungsenergiefunktion, Gleichung (B.18) des statistisch-basierten Netzwerkmodells von ARRUDA & BOYCE 1993, auf der ersten Hauptinvariante I_1 basiert, wenngleich es eine Funktion der Kettenstreckung λ_{chain} ist, welche äquivalent zu $\sqrt{I_1/3}$ ist. Gleichung (B.18) kann in Form einer Reihenentwicklung zu

$$W_{\text{AB kont}} = Nk\Theta \left[\frac{1}{2}(I_1 - 3) + \frac{1}{20n}(I_1^2 - 9) + \frac{1}{1050n^2}(I_1^3 - 27) + \frac{1}{7050n^3}(I_1^4 - 81) + \frac{1}{673750n^4}(I_1^5 - 243) + \dots \right] \quad (\text{B.46})$$

angegeben werden, welche wiederum in einer generellen Invariantenform zu

$$W_{\text{AB kont}} = Nk\Theta \left[\sum_{i=1}^n \frac{C_i}{n^{i-1}} (I_1^i - 3^i) \right] \quad (\text{B.47})$$

mit

$$C_i = \frac{1}{2}, \frac{1}{20}, \frac{1}{1050}, \frac{1}{7050}, \frac{1}{673750} \quad (\text{B.48})$$

umgeschrieben werden kann.

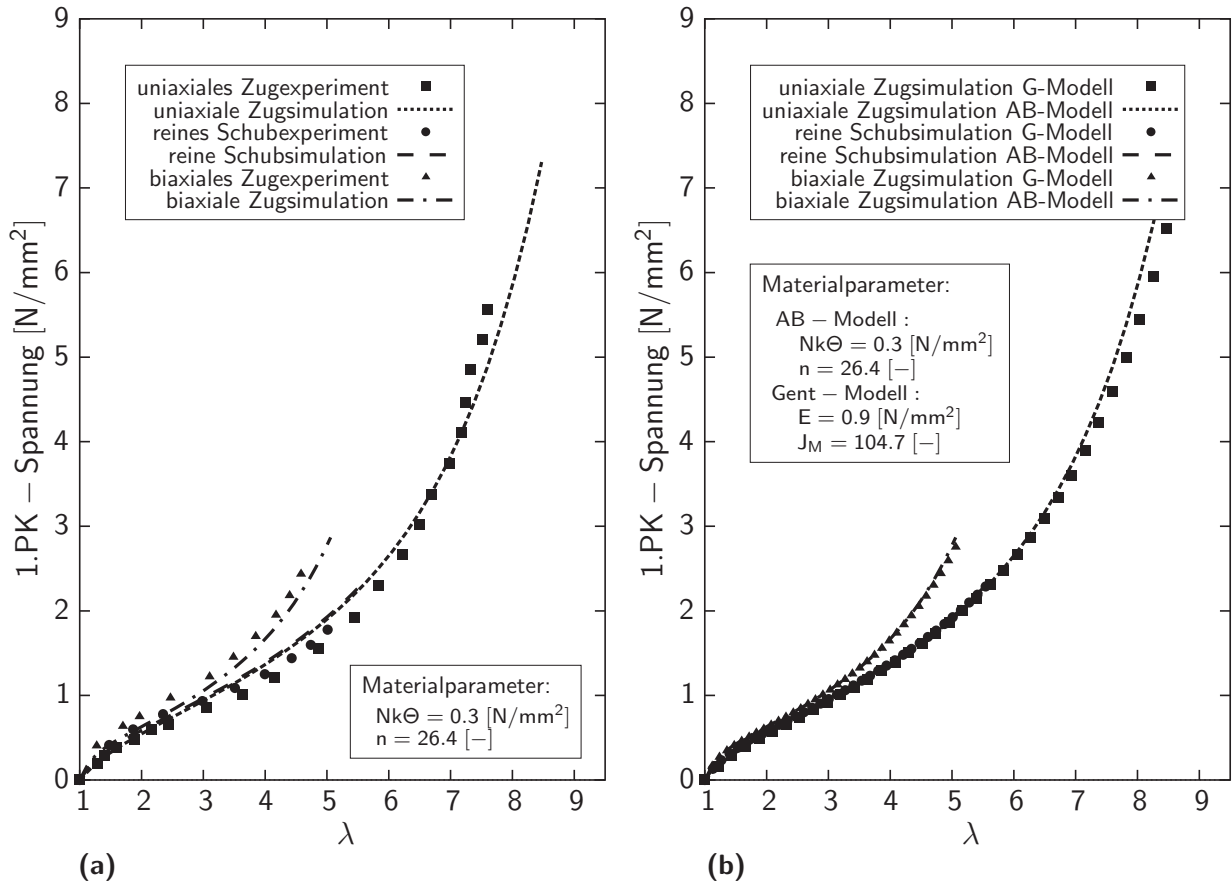


Abbildung B.8. Vergleich zwischen Experiment und Simulation: (a) Arruda-Boyce-Modell, (b) Vergleich zwischen dem Gent- und dem Arruda-Boyce-Modell

Wie in Gleichung (B.47) zu sehen ist, ist das AB-Modell abhängig von zwei Materialparametern, dem so genannten Schubmodul $Nk\Theta$ sowie n , der Anzahl der Segmente je Polymerkette. In Abbildung B.8 (a) ist eine gute Übereinstimmung zwischen dem AB-Modell und den einzelnen Experimenten zu erkennen.

Wie schon BOYCE 1996 zeigte, weisen das Gent-Modell und das AB-Modell ein im Wesentlichen identisches Materialverhalten auf, siehe dazu auch Abbildung B.8 (b), in der das Gent-Modell und das AB-Modell miteinander verglichen werden. Für kleine und mittlere Streckungen zeigen die beiden Materialmodelle keinerlei Unterschiede unabhängig vom Verformungszustand. Nur für große Streckungen ($\lambda \geq 6.5$) sind geringfügige Unterschiede zwischen den Modellen im uniaxialen Zugversuch zu erkennen.

B.2.6 Swanson-Modell

SWANSON 1985 entwickelte folgende phänomenologische Verzerrungsenergiefunktion

$$W_S = \frac{3}{2} \sum_i^n \frac{A_i}{1 + \alpha_i} \left[\frac{I_1}{3} \right]^{1+\alpha_i} + \frac{3}{2} \sum_j^n \frac{B_j}{1 + \beta_j} \left[\frac{I_2}{3} \right]^{1+\beta_j} \quad (\text{B.49})$$

eines isotropen, hyperelastischen Materials. Dabei beschreiben A_i und B_j die Moduli des Materials und α_i und β_j Parameter, die keinen physikalischen Charakter besitzen und dem zu simulierenden Material anzupassen sind. Die Anzahl der Parameter ist bei diesem Modell abhängig von n . So ist es möglich, eine vergleichsweise gute Übereinstimmung mit den experimentellen Daten zu erlangen, wenn n dementsprechend hoch gewählt wird. Jedoch

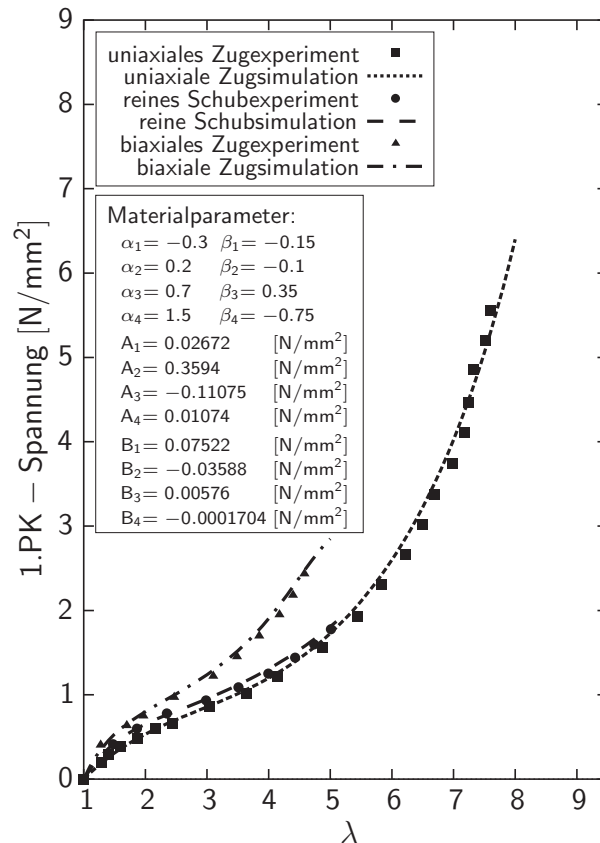


Abbildung B.9. Vergleich zwischen Experiment und Simulation: Swanson-Modell

steigt in diesem Fall auch der Zeitaufwand, um die hohe Parameteranzahl in Abhängigkeit des zu simulierenden Materials zu bestimmen. In SWANSON 1985 wurden Vergleiche zur Wahl der Parameteranzahl durchgeführt, die zeigen, dass das Modell mit acht Parameterpaaren zufriedenstellende Ergebnisse im Vergleich zu experimentellen Daten liefert. Aus diesem Grund wird in dieser Arbeit das Swanson-Modell mit acht Parameterpaaren an die experimentellen Daten angepasst. Das Ergebnis ist in Abbildung B.9 dargestellt. Es ist zu erkennen, dass das Swanson-Modell sehr gute Übereinstimmungen mit den experimentellen Daten von Treloar liefert. Auf Grund der hohen Parameteranzahl ist das Swanson-Modell in der Lage, die Experimente mit einer höheren Genauigkeit wiederzugeben als beispielsweise das im nächsten Kapitel vorgestellte Ogden-Modell (6 Materialparameter).

B.3 Streckungsbasierte Materialmodelle

Im Gegensatz zu den invariantenbasierten Materialmodellen¹ gründen die streckungsbasierten Modelle auf den drei Hauptstreckungen λ_1 , λ_2 und λ_3 . Die Verzerrungsenergiefunktion ergibt sich somit im Allgemeinen zu

$$W = W(\lambda_1, \lambda_2, \lambda_3). \quad (\text{B.50})$$

Im Folgenden werden zwei dieser Modelltypen dargestellt und mit den Experimenten verglichen. Dabei handelt es sich zum einen um das weniger bekannte Valanis-Landel-Modell (VALANIS & LANDEL 1967) und das Ogden-Modell von OGDEN 1972A.

B.3.1 Valanis-Landel-Modell

Das von VALANIS & LANDEL 1967 vorgeschlagene Materialmodell basiert auf einer Verzerrungsenergiefunktion, die eine trennbare Funktion der Hauptstreckungen ist

$$W_{\text{VL}} = \sum_{i=1}^3 w(\lambda_i). \quad (\text{B.51})$$

Die drei Funktionen $w(\lambda_i)$, die alle die gleiche Form aufweisen, sind mittels Experimenten zu ermitteln. Es sind biaxiale Versuche durchzuführen, in denen eine Streckung konstant gehalten und die andere kontinuierlich variiert wird. Diese Methode führt zu den Parameterpaaren λ_i und $w(\lambda_i)$ für $\lambda_j = \text{konstant}$, $j \neq i$.

Auf Grund der uneindeutigen Darstellung der Verzerrungsenergiefunktion, wird das Modell an dieser Stelle nicht an die Experimente angepasst.

B.3.2 Ogden-Modell

OGDEN 1972A entwickelte das wohl bekannteste streckungsbasierte Materialmodell in Form folgender Verzerrungsenergiefunktion

$$W_{\text{OG}} = \sum_n \frac{\mu_n}{\alpha_n} (\lambda_1^{\alpha_n} + \lambda_2^{\alpha_n} + \lambda_3^{\alpha_n} - 3), \quad (\text{B.52})$$

¹Grundsätzlich lassen sich die Streckungen durch Invarianten ausdrücken und umgekehrt. Jedoch wird die Aufteilung in streckungsbasierte und invariantenbasierte Materialmodelle in diesem Anhang aus Gründen der Übersicht gewählt.

in der μ_n und α_n die Materialparameter beschreiben. Der Grad der Summe ist abhängig von der Genauigkeit, mit der man das Materialgesetz an die experimentellen Daten anpassen will. Sinnvolle Anpassungen sind in OGDEN 1972A für $n \geq 3$ zu finden, was zu einer Anzahl von mindestens sechs Parametern führt. TWIZELL & OGDEN 1983 untersuchten die Stabilität von Gleichung (B.52), die für alle n gewährleistet ist, wenn $\mu_n \alpha_n > 0$ ist. Sie benutzten einen nichtlinearen Fehlerquadratalgorithmus von Levenberg-Marquardt, um Materialparameter für $n = 3$ und $n = 4$ zu finden. Vergleichbare Untersuchungen wurden von PRZYBYLO & ARRUDA 1998 für $n = 1$ und $n = 2$ durchgeführt. Auf Grund der relativ hohen Anzahl von 6 Parametern, ist es mit diesem Modell möglich, die Experimente mit entsprechender Genauigkeit wiederzugeben, siehe dazu Abbildung B.10.

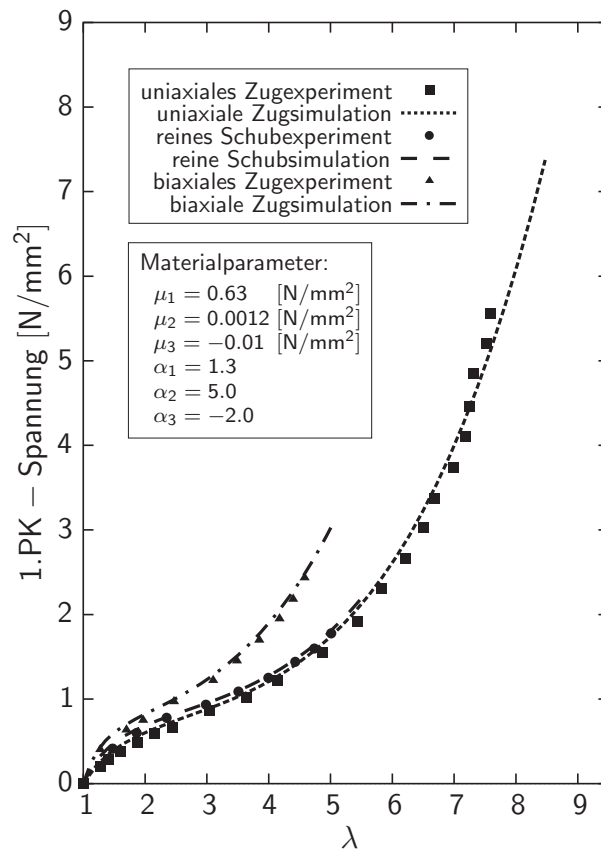


Abbildung B.10. Vergleich zwischen Experiment und Simulation: Ogden-Modell

C

Optimierung von Materialparametern

In diesem Anhang soll ein Algorithmus zur Bestimmung der Materialparameter der in Anhang B vorgestellten Materialgesetze beschrieben werden. Diese Art von Algorithmen erleichtern den Umgang mit den beschriebenen Materialmodellen.

Auf Grund der in Anhang B verwendeten experimentellen Daten, basiert das hier vorgestellte Verfahren auf einer Kombination der drei klassischen Verformungszustände uniaxialer Zug, reiner Schub sowie biaxialer Zug, siehe Anhang E. Jedoch ist es durchaus möglich, den Algorithmus auf andere Deformationsarten zu erweitern. Wie schon von YEOH 1997 am Beispiel der Verzerrungsenergiefunktion von Ogden beschrieben, ist das Anpassen unterschiedlicher Materialverhalten¹ nicht ohne Probleme behaftet. Einige dieser Probleme und die Möglichkeit diese zu lösen, werden im Folgenden beschrieben.

C.1 Allgemeines zum Optimierungsproblem

Grundgedanke des hier vorgestellten Verfahrens ist die Absicht, zwei Kurven zur Deckung zu bringen. Dabei ist die erste Kurve die so genannte Zielkurve, dies ist in diesem Fall die Kurve, die aus Experimenten stammt. Mit Hilfe des Materialgesetzes erhält man eine Spannungs-Streckungs-Beziehung. Diese zweite Kurve ist mit der Zielkurve abzugleichen. Abbildung C.1 soll das hier angewandte Grundprinzip graphisch verdeutlichen. Als Zielkurve ist eine für Polymermaterialien typische S-förmige Kurve ausgewählt worden. Das Neo-Hooke-Materialverhalten, (vgl. Gleichung (B.41)), soll nun an die Zielfunktion angepasst werden, wobei in (B.41) C_{10} den Materialparameter beschreibt, den es nun so zu wählen gilt, dass beide Kurven möglichst keine oder nur geringe Unterschiede aufweisen. Abbildung C.1 (a) zeigt das Ergebnis. Wie man erkennen kann, zeigen sich große Unterschiede in den beiden Kurvenverläufen.

Wiederholt man nun diese Prozedur mit dem Unterschied, dass man die Gleichung (B.41) zum Beispiel durch die Gleichung (B.52) (Ogden-Modell) ersetzt, wobei auch hier μ_1 ,

¹engl.: curve fitting

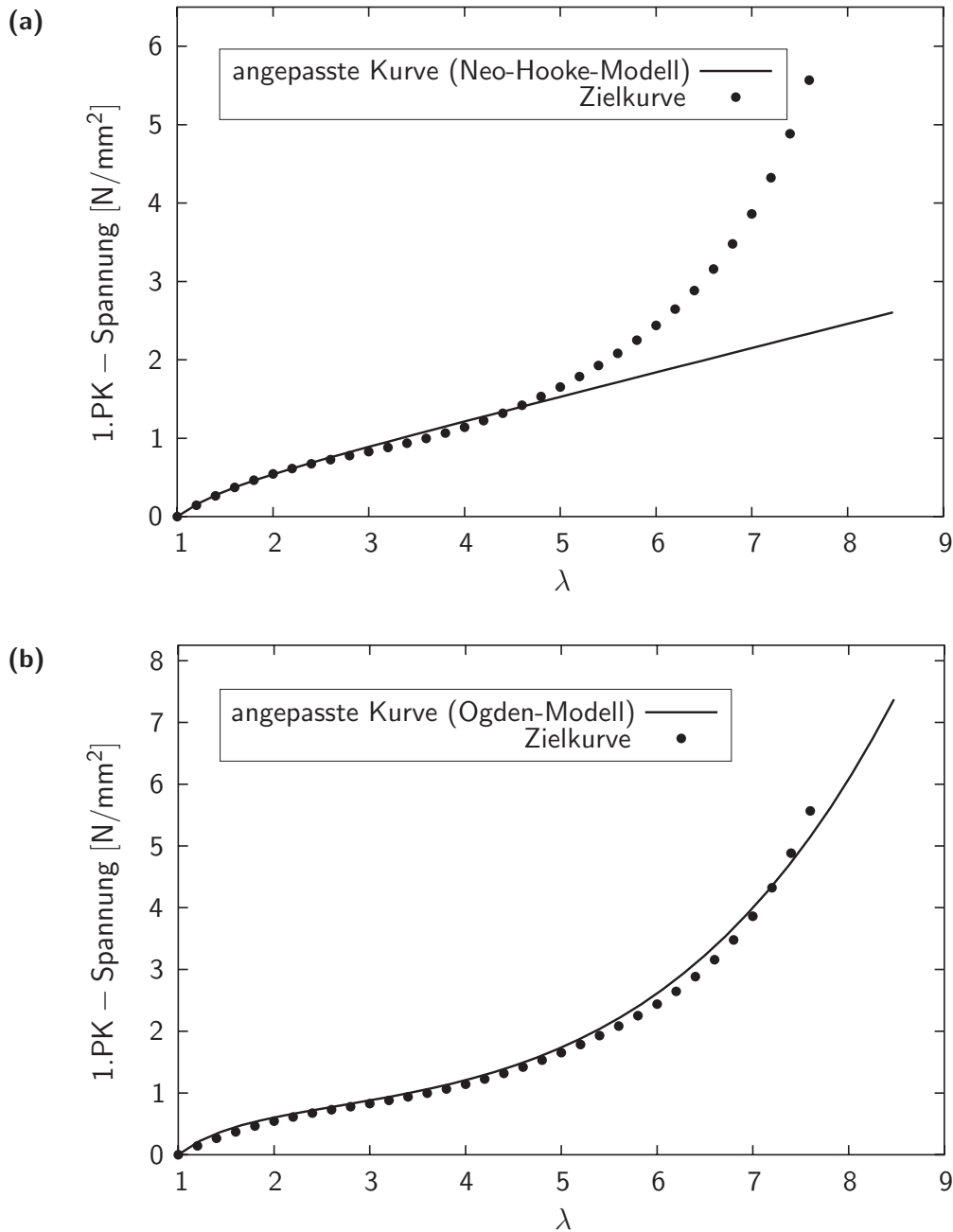


Abbildung C.1. Anpassung zweier Kurven: (a) Neo-Hooke-Materialverhalten (ein Materialparameter) zeigt nur geringe Übereinstimmung mit der Zielkurve und (b) Ogden-Materialverhalten (sechs Materialparameter) zeigt zufriedenstellende Übereinstimmung mit der Zielkurve

μ_2 , μ_3 , α_1 , α_2 und α_3 die zur Verfügung stehenden Materialparameter beschreiben, so erhält man die in Abbildung C.1 (b) gezeigten Kurvenverläufe. Hier stimmen die Kurven besser überein. Dieses Beispiel mag zwar trivial erscheinen, verdeutlicht aber eine grundlegende Eigenschaft, die eine anzupassende Funktion aufweisen muss. Um eine Kurve anpassen zu können, muss eine Funktion verwendet werden, die überhaupt dazu in der Lage ist, den gewünschten Kurvenverlauf darzustellen. Das heißt, sie muss eine hinreichend hohe Anzahl von Materialparametern aufweisen. Das Problem bei einem Materialmodell mit vielen Parametern ist, dass diese zuvor bestimmt werden müssen, was beispielsweise bei dem Ogden-Modell (sechs Materialparameter) sehr zeitaufwändig

sein kann. Daher ist man bemüht, Materialgesetze zu entwickeln, die eine geringere Parameteranzahl aufweisen aber dennoch in der Lage sind, das Materialverhalten mit ausreichender Genauigkeit wiederzugeben.

Wenn man nun die oben dargestellte Prozedur für einen Deformationszustand durchführt, beispielsweise für uniaxialen Zug, so erhält man einen Parametersatz. Wiederholt man das Verfahren auch für reinen Schub sowie für biaxialen Zug, so erhält man zwei weitere Parametersätze. Das heißt man hat nun drei Parametersätze, welche die Anpassung an den jeweiligen Deformationszustand beschreiben. Diese drei Kurvenpaare zeigen dann keine große Differenzen auf. In Abbildung C.2 ist ein solches Vorgehen aufgezeigt, hier wurde das Materialverhalten des Arruda-Boyce-Modells (ARRUDA & BOYCE 1993) jeweils einzeln an den jeweiligen Deformationszustand angepasst. Bei den Zielkurven handelt es sich um die klassischen Experimente von TRELOAR 1944, siehe auch Kapitel 5.3.1. Es ergibt sich somit für jeden Deformationszustand ein Parametersatz, siehe Abbildung C.2.

Da man natürlich nicht für jeden Deformationszustand einen einzelnen Parametersatz verwenden möchte, sondern nur einen Parametersatz je Material, nimmt man gern den Parametersatz des uniaxialen Zugversuches. Das Ergebnis dieses Vorgehens sowie die errechneten Parameter sind in Abbildung C.3 dargestellt. Die Anpassung des uniaxialen Zugversuches weist natürlich eine kleinere Differenz auf als die beiden anderen Versuche. Aus diesem Grund werden in dem hier vorgestellten Algorithmus alle drei Deformationszustände *gleichzeitig* angepasst, was dazu führt, dass die Abweichungen des reinen Schubversuches und des biaxialen Deformationszustandes, wie sie im obigen Vorgehen auftreten, auf alle drei Deformationszustände verteilt werden. In Abbildung C.4 ist das Ergebnis dieses Vorgehens dargestellt. Man kann erkennen, dass nun alle drei Versuche eine Abweichung aufweisen, die aber jeweils viel geringer ist als die Abweichung des biaxialen Zugversuches in Abbildung C.3. Im Folgenden soll nun der hier verwendete Algorithmus detailliert beschrieben werden.

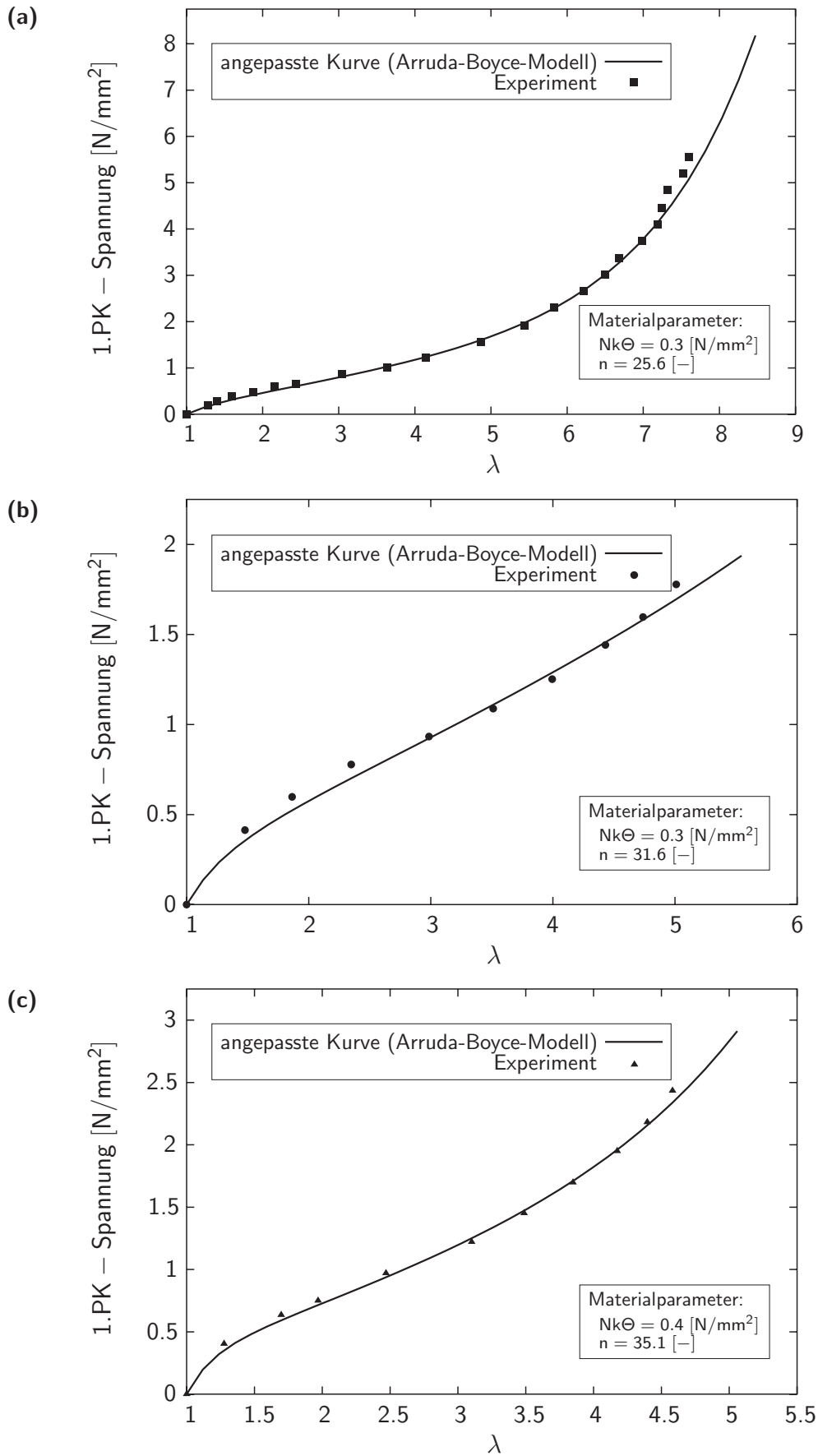


Abbildung C.2. Anpassung des AB-Modells an die Experimente (jeder Deformationszustand wird *einzel*n angepasst): (a) uniaxialer Zug, (b) reiner Schub und (c) biaxialer Zug

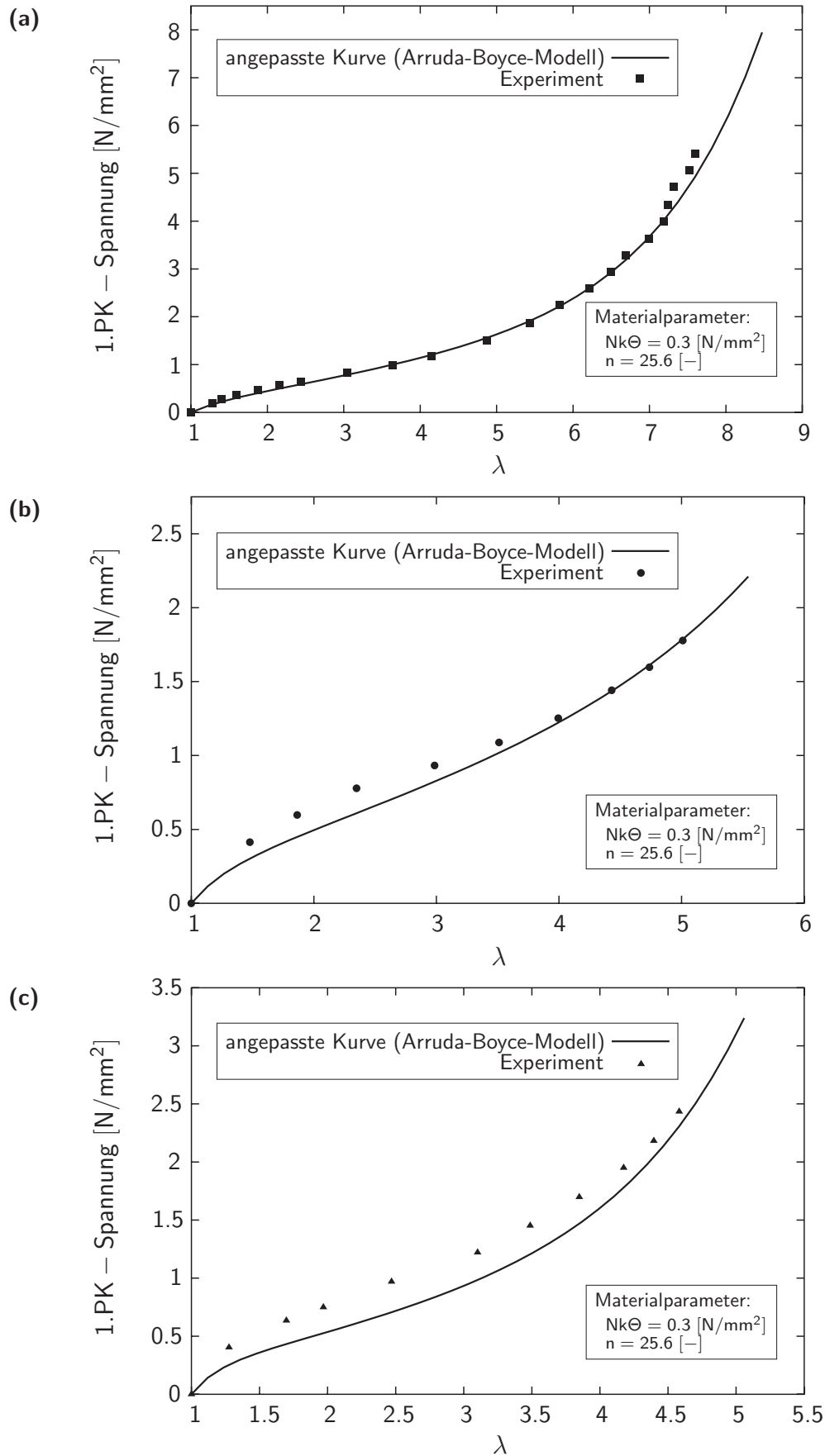


Abbildung C.3. Anpassung des AB-Modells an die Experimente (es wird *nur* der uniaxiale Zugversuch angepasst): (a) uniaxialer Zug, (b) reiner Schub und (c) biaxialer Zug

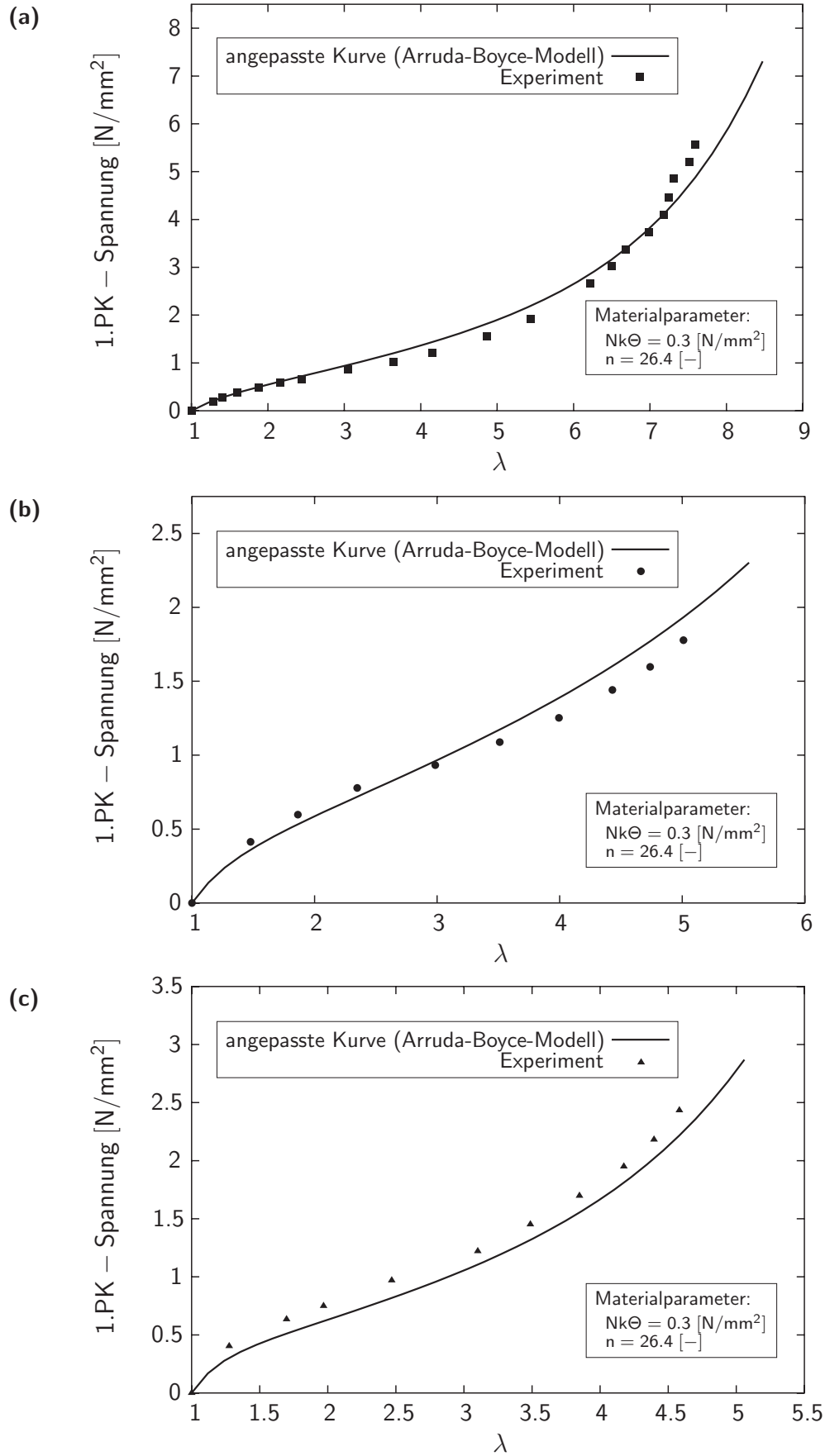


Abbildung C.4. Anpassung des AB-Modells an die Experimente (alle Deformationszustände werden *gleichzeitig* angepasst): (a) uniaxialer Zug, (b) reiner Schub und (c) biaxialer Zug

C.1.1 Definition des Optimierungsproblems

Wie schon im Abschnitt zuvor erwähnt, basiert der Algorithmus auf dem Anpassen dreier Kurven an drei Zielkurven. Dazu wird zunächst davon ausgegangen, dass die Zielkurven sowie die anzupassenden Kurven in n äquidistante Intervalle unterteilt werden und sich somit je $n + 1$ Stützstellen ergeben.

Die Materialparameter des behandelten Materialgesetzes sind nun so zu wählen, dass die einzelnen Kurven des jeweiligen Deformationszustandes in der Hinsicht optimiert werden, dass sie einen geringstmöglichen Unterschied zum jeweiligen Experiment aufweisen. Aus diesem Grund muss der relative Fehler

$$E_m = \frac{\sum_{j=1}^n \left(\frac{\sqrt{(F_{uz_j}^{\text{ziel}} - F_{uz_j}^{\text{calc}})^2}}{F_{uz_j}^{\text{ziel}}} + \frac{\sqrt{(F_{ps_j}^{\text{ziel}} - F_{ps_j}^{\text{calc}})^2}}{F_{ps_j}^{\text{ziel}}} + \frac{\sqrt{(F_{bz_j}^{\text{ziel}} - F_{bz_j}^{\text{calc}})^2}}{F_{bz_j}^{\text{ziel}}} \right)}{3(n+1)} \quad (\text{C.1})$$

für jede Parameterkombination minimiert werden. In der obigen Gleichung beschreiben $F_{uz_j}^{\text{ziel}}$, $F_{ps_j}^{\text{ziel}}$ und $F_{bz_j}^{\text{ziel}}$ die Komponenten des 1. Piola-Kirchhoff-Spannungstensors (vgl. Abschnitt A.2.3) an der Stützstelle j , $j = 1, 2, 3, \dots, n + 1$ der experimentellen Kurve für die drei Deformationszustände. E_m definiert somit den Fehler der m -ten Parameterkombination.

Die Anzahl der Parameterkombinationen kann durch $m = (l + 1)^i$ bestimmt werden. Dabei ist i die Anzahl der im Materialmodell enthaltenen Parameter und $l + 1$ die Anzahl der Parameterwerte, welche sich durch Diskretisierung des Parameterintervalls zwischen einer oberen Grenze C_o^r und einer unteren Grenze C_u^r für den Parameter C^r ergeben. Werden alle Parameter identisch durch $l + 1$ Werte diskretisiert, so kann man diese zu dem folgenden Parameterfeld anordnen:

$$\mathbf{C} = \begin{bmatrix} C_1^1 & C_1^2 & \cdot & \cdot & \cdot & C_1^r & \cdot & \cdot & \cdot & C_1^i \\ C_2^1 & C_2^2 & \cdot & \cdot & \cdot & C_2^r & \cdot & \cdot & \cdot & C_2^i \\ \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot \\ \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot \\ \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot \\ \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot \\ C_{l+1}^1 & C_{l+1}^2 & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & C_{l+1}^i \end{bmatrix}. \quad (\text{C.2})$$

In diesem Parameterfeld gilt $C_1^1 = C_u^1$ und $C_{l+1}^1 = C_o^1$ bzw. $C_1^2 = C_u^2$ und $C_{l+1}^2 = C_o^2$ sowie $C_1^i = C_u^i$ und $C_{l+1}^i = C_o^i$.

Der Index l trägt maßgeblich zur Genauigkeit bei, mit der die Materialparameter zu berechnen sind. Wählt man beispielsweise l zu 100 bei einem vorgegebenen Bereich $|C_o^1 - C_u^1| = 1.0 - 0 = 1.0$ für den ersten Materialparameter, so erhält man ein Inkrement von 0.01, das heißt, es werden folgende Materialparameter in Betracht gezogen

$$\mathbf{C}^1 = \begin{bmatrix} C_1^1 & \dots \\ C_2^1 & \dots \\ \vdots & \dots \\ C_j^1 & \dots \\ \vdots & \dots \\ C_{l+1}^1 & \dots \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 0 & \dots \\ 0.01 & \dots \\ 0.02 & \dots \\ \vdots & \dots \\ \vdots & \dots \\ 1.0 & \dots \end{bmatrix}. \quad (\text{C.3})$$

Wählt man jedoch l beispielsweise zu 10, so erhält man folgende mögliche Parameter

$$\mathbf{C}^1 = \begin{bmatrix} C_1^1 & \dots \\ C_2^1 & \dots \\ \vdots & \dots \\ C_j^1 & \dots \\ \vdots & \dots \\ C_{l+1}^1 & \dots \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 0 & \dots \\ 0.1 & \dots \\ 0.2 & \dots \\ \vdots & \dots \\ \vdots & \dots \\ 1.0 & \dots \end{bmatrix}, \quad (\text{C.4})$$

die natürlich im Vergleich mit (C.3) ein ungenaueres Ergebnis liefern.

Nachdem für alle mögliche Parameterkombinationen die entsprechenden Spannungswerte sowie Abweichungen zu den Zielkurven berechnet worden sind, erhält man m Fehler (einen für jede Parameterkombination). Aus dieser Fehlerschar ist der kleinste Fehler zu wählen. Die dazugehörigen Materialparameter liefern die geringsten Abweichungen zu den Zielkurven. Der zuvor beschriebene kleinste Fehler muss die Eigenschaft besitzen, dass er innerhalb seiner Parameterschranken C_o^r und C_u^r liegt, da somit gewährleistet wird, dass dieser Fehler absoluten Charakter besitzt.

C.1.2 Ergebnisse der Berechnungen

Um die Ergebnisse in einer möglichst kurzen Zeit zu erhalten, ist eine entsprechend sinnvolle Wahl der einzelnen Parameterschranken C_o^r und C_u^r notwendig.

Materialmodell	Optimierte Materialparameter	
Arruda-Boyce-Modell (ARRUDA & BOYCE 1993)	$\mu = 0.30 \text{ N/mm}^2$	$n = 26.4$
Wang-Guth-Modell (WANG & GUTH 1952)	$Nk\Theta = 0.03336 \text{ N/mm}^2$	$n = 88.2$
Flory-Rehner-Modell (FLORY & REHNER 1943)	$Nk\Theta = 21.78 \text{ N/mm}^2$	$n = 63$
Gent-Modell (GENT 1996)	$E = 0.9 \text{ N/mm}^2$	$J_M = 104.7$
Teilnetzwerkmodell (WU & VAN DER GIESSEN 1993)	$Nk\Theta = 0.3001 \text{ N/mm}^2$ $n = 36.1$	$(\rho = 0.62)$
Flory-Erman-Modell (FLORY & ERMAN 1982)	$Nk\Theta = 0.70 \text{ N/mm}^2$ $\kappa = 103.4$	$\phi = 4.0$

Tabelle C.1. Errechnete, optimierte Materialparameter unterschiedlicher statistischbasierter Modelle

Diese Schranken orientieren sich zum einen an einer physikalisch sinnvollen Auswahl der Parameter. Zum anderen können Vorberechnungen mit niedrigeren Genauigkeiten durchgeführt werden, um so die optimalen Parameter einzugrenzen. Die hier errechneten Materialparameter sind durchgängig mit einer Genauigkeit von $1/10000$ berechnet worden. Die errechneten Materialparameter der in Anhang B untersuchten Materialmodelle sind in Tabelle C.1 und C.2 aufgeführt.

Materialmodell	Optimierte Materialparameter	
Neo-Hooke-Modell (TRELOAR 1943)	$\mu = 0.34 \text{ N/mm}^2$	
Mooney-Rivlin-Modell (MOONEY 1940, RIVLIN 1948)	$C_{10} = 0.161 \text{ N/mm}^2$	$C_{01} = 0.004 \text{ N/mm}^2$
Yeoh-Modell (YEOH 1990)	$C_{10} = 0.1993 \text{ N/mm}^2$ $C_{20} = -0.0015 \text{ N/mm}^2$	$C_{30} = 0.000037 \text{ N/mm}^2$
Ogden-Modell (OGDEN 1972)	$\mu_1 = 0.63 \text{ N/mm}^2$ $\mu_2 = 0.0012 \text{ N/mm}^2$ $\mu_3 = -0.01 \text{ N/mm}^2$	$\alpha_{1,2,3} = 1.3, 5.0, -2.0$
Swanson-Modell (SWANSON 1985)	$A_1, B_1 = 0.02672, 0.07522 \text{ N/mm}^2$ $A_2, B_2 = 0.3594, -0.03588 \text{ N/mm}^2$ $A_3, B_3 = -0.1107, 0.00576 \text{ N/mm}^2$ $A_4, B_4 = 0.0107, -0.0001704 \text{ N/mm}^2$	$\alpha_{1,2,3,4} = -0.3, 0.2, 0.7, 1.5$ $\beta_{1,2,3,4} = -0.15, -0.1, 0.35, -0.75$

Tabelle C.2. Errechnete, optimierte Materialparameter unterschiedlicher kontinuumsbasierter Modelle

D

Zur Berechnung der inversen Langevin-Funktion

Wie schon in Kapitel 3.3.2 dargestellt, wurde die inverse Langevin-Funktion $\beta = \mathcal{L}^{-1}(r/nl)$ in der Originalliteratur von den Autoren KUHN & GRÜN 1942 in Form einer Reihenentwicklung nur bis zum vierten Reihenterm angegeben, siehe auch Gleichung (3.60). Es ist jedoch von Interesse, besonders für das in dieser Arbeit vorgestellte Konzept, die Lösung der inversen Langevin-Funktion für höhere Reihenterme zu berechnen. Unter Berücksichtigung zusätzlicher Reihenterme kann das Materialverhalten der einzelnen Polymerkette und somit auch das des gesamten Netzwerkes erheblich beeinflusst werden, siehe dazu Kapitel 5. Um dies realisieren zu können, soll in diesem Abschnitt ausführlich auf die Möglichkeit zur Berechnung der erweiterten inversen Langevin-Funktion eingegangen werden.

D.1 Berechnung der inversen Langevin-Funktion

Um einen Eindruck von dem Berechnungsverlauf zu bekommen, wird dieser, wie auch schon in Kapitel 3.3.2, zunächst kurz dargestellt. Dabei wird an dieser Stelle auf Formeln, die schon zuvor in dieser Arbeit dargelegt wurden, verwiesen und auf Grund einer besseren Übersicht nochmals in dem Text angegeben.

Die Herleitung der inversen Langevin-Funktion in Form einer Reihenentwicklung beschränkt sich im Wesentlichen auf zwei Berechnungsschritte. Basierend auf der Langevin-Funktion, siehe auch Gleichung (3.57),

$$\frac{r}{nl} = \left[\coth \beta - \frac{1}{\beta} \right] = \mathcal{L}(\beta) \quad (\text{D.1})$$

lässt sich die Reihenentwicklung der Langevin-Funktion, Gleichung (3.59), zu

$$\frac{r}{nl} = \frac{1}{3} \beta - \frac{1}{45} \beta^3 + \frac{2}{945} \beta^5 - \frac{1}{4725} \beta^7 + \dots = \mathcal{L}(\beta) \quad (\text{D.2})$$

darstellen, dabei werden zunächst nur die ersten vier Terme berücksichtigt. In einem zweiten und letzten Schritt wird aus Gleichung (D.2) die inverse Langevin-Reihenentwicklung,

194 D Zur Berechnung der inversen Langevin-Funktion

$$\beta = 3 \frac{r}{nl} + \frac{9}{5} \left(\frac{r}{nl} \right)^3 + \frac{297}{175} \left(\frac{r}{nl} \right)^5 + \frac{1539}{875} \left(\frac{r}{nl} \right)^7 + \dots = \mathcal{L}^{-1} \left(\frac{r}{nl} \right) \quad (\text{D.3})$$

berechnet (vgl. Gleichung (3.60)). In den obigen Gleichungen beschreibt r/nl das relative Streckungsmaß einer einzelnen Polymerkette. Die oben dargestellten Berechnungsschritte sollen im Folgenden numerisch durchgeführt werden.

Um die Langevin-Funktion in Form einer Reihenentwicklung darzustellen, wird Gleichung (D.1) mit einer unendlichen Reihenentwicklung nach MAC LAURIN zu

$$\mathcal{L}(\beta) = \left[\coth \beta - \frac{1}{\beta} \right] = \sum_{i=2}^{\infty} \left[\left(\frac{B_i 2^i}{i!} \right) \beta^{(i-1)} \right], \quad -\pi < \beta < \pi \text{ und } \beta \neq 0 \quad (\text{D.4})$$

approximiert. In Gleichung (D.4) beschreiben B_i die so genannten Bernoullizahlen nach BERNOULLI, die unter Zuhilfenahme von

$$B_i = -\frac{1}{i+1} \sum_{k=0}^{i-1} \left(\left[\begin{matrix} i+1 \\ k \end{matrix} \right] B_k \right) = -\frac{1}{i+1} \sum_{k=0}^{i-1} \frac{(i+1)!}{(i+k-1)! k!} B_k \quad (\text{D.5})$$

berechnet werden können.

Um β , die Lösung der Reihenentwicklung der Langevin-Funktion, berechnen zu können, muss die inverse Langevin-Reihenentwicklung berechnet werden. Mit anderen Worten bedeutet dies, dass die Reihenentwicklung der Langevin-Funktion (vgl. Gleichung (D.2)) nach β aufgelöst werden muss.

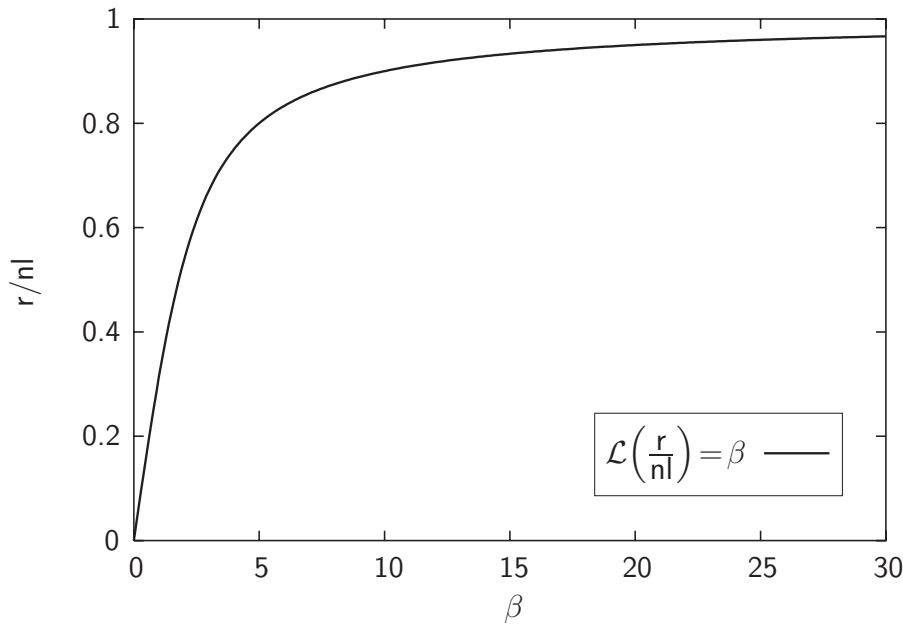


Abbildung D.1. Beziehung zwischen β und r/nl

In Abbildung D.1 ist der Zusammenhang zwischen β und r/nl graphisch dargestellt. Zu jedem r/nl -Wert kann ein entsprechender β -Wert bestimmt werden. Das relative Streckungsmaß r/nl (vgl. Kapitel 3.3.2) beschreibt das Verhältnis zwischen dem Kettenendenabstand im verformten Zustand r und dem Kettenendenabstand im maximal gestreckten Zustand nl . Daraus folgt, dass r/nl größer als 0, aber kleiner gleich 1 sein kann, siehe Abbildung D.1.

Um das hier verwendete Vorgehen zu verdeutlichen, soll beispielhaft Gleichung (D.2) für den Fall, dass die Reihenentwicklung nach dem ersten Reihenterm abgebrochen wird, nach β aufgelöst werden. Es ergibt sich dann aus (D.2) folgender Ausdruck

$$\frac{r}{nl} = \frac{\beta}{3}. \quad (\text{D.6})$$

Es ist sofort zu erkennen, dass man als Lösung den Koeffizienten 3 erhält, und sich die inverse Langevin-Funktion für einen Reihenterm zu

$$\beta = 3 \frac{r}{nl} \quad (\text{D.7})$$

ergibt. Will man obiges Beispiel numerisch lösen, so bedeutet das, dass man eine Gleichung nach einer Unbekannten auflösen muss. Wird die Anzahl der in der inversen Langevin-Funktion zu berechnenden Reihenterme größer, so wird aus der Gleichung ein lineares Gleichungssystem. Die Dimension i des Gleichungssystems richtet sich dabei nach der Anzahl der zu berechnenden Terme in der inversen Langevin-Funktion. Es ergibt sich somit folgendes Gleichungssystem

$$\mathbf{X} = \mathbf{C} \cdot \mathbf{B}, \quad (\text{D.8})$$

mit

$$\mathbf{B} = \begin{bmatrix} \beta_1 \\ \beta_2 \\ \vdots \\ \beta_i \end{bmatrix} \quad \mathbf{C} = \begin{bmatrix} c_1 \\ c_2 \\ \vdots \\ c_i \end{bmatrix} \quad \mathbf{X} = \begin{bmatrix} x_1^1 & x_2^1 & \dots & x_i^1 \\ x_1^3 & x_2^3 & \dots & x_i^3 \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ x_1^j & x_2^j & \dots & x_i^j \end{bmatrix}, \quad (\text{D.9})$$

mit $j = 1$ für $i = 1$ und $j = (i - 1) + 2$ für $i > 1$. In Gleichung (D.8) beschreibt $\mathbf{B}$ einen Vektor der Dimension i , in dem der Wertebereich von r/nl ($1 \geq r/nl > 0$) in i äquidistante Werte aufgeteilt ist. Das heißt, wird beispielsweise $i = 4$ gewählt, folgt daraus $\beta_1 = 0.25$, $\beta_2 = 0.5$, $\beta_3 = 0.75$ und $\beta_4 = 1.0$. Werden diese i Werte nun in Gleichung (D.4) eingesetzt, erhält man die entsprechenden x -Werte, welche die Matrix $\mathbf{X}$ füllen (das bedeutet für $i = 4$: $x_1 = 0.0829$, $x_2 = 0.1639$, $x_3 = 0.2411$ und $x_4 = 0.3130$). In dem Vektor $\mathbf{C}$ schließlich befinden sich die gesuchten Koeffizienten. Löst man Gleichung (D.8) zum Beispiel mit Hilfe der Gauß-Zerlegung, erhält man den Koeffizientenvektor mit den gesuchten Größen zu

$$\mathbf{C} = \mathbf{X} \cdot \mathbf{B}^{-1}. \quad (\text{D.10})$$

Mit dieser numerischen Methode ist man nun in der Lage, beliebig viele Koeffizienten für beliebig viele Reihenterme in der inversen Langevin-Funktion zu berechnen.

D.2 Ergebnisse zur Berechnung der inversen Langevin-Funktion

Im Zuge dieser Arbeit wurden die ersten 100 Koeffizienten mit der in Anhang D.1 beschriebenen Methode berechnet. Da bei der numerischen Umsetzung des Modells nur die ersten zehn Reihenterme Verwendung finden, siehe Kapitel 5.1, werden hier auch nur

196 D Zur Berechnung der inversen Langevin-Funktion

die ersten zehn Koeffizienten dargestellt. Es ergibt sich somit die Reihenentwicklung der Langevin-Funktion zu

$$\begin{aligned} \frac{r}{nl} = & \frac{1}{3} \beta - \frac{1}{45} \beta^3 + \frac{2}{945} \beta^5 - \frac{1}{4725} \beta^7 + \frac{2}{93555} \beta^9 - \frac{1382}{638512875} \beta^{11} \\ & + \frac{4}{18243225} \beta^{13} - \frac{3617}{162820783125} \beta^{15} + \frac{87734}{38979295480125} \beta^{17} \\ & - \frac{349222}{1531329465290625} \beta^{19} = \mathcal{L}(\beta). \end{aligned} \quad (\text{D.11})$$

Nach Gleichung (D.10) lassen sich die ersten zehn Koeffizienten zu

$$\mathbf{C}^T = \left[3, \frac{9}{5}, \frac{297}{175}, \frac{1539}{875}, \frac{41591}{22219}, \frac{65987}{33039}, \frac{55244}{26147}, \frac{15110}{66861}, \frac{51604}{22905}, \frac{47423}{21023} \right] \quad (\text{D.12})$$

berechnen. Letztlich können diese Koeffizienten zur Darstellung der inversen Langevin-Funktion herangezogen werden und es ergibt sich letztlich

$$\begin{aligned} \beta = & 3 \frac{r}{nl} + \frac{9}{5} \left(\frac{r}{nl} \right)^3 + \frac{297}{175} \left(\frac{r}{nl} \right)^5 + \frac{1539}{875} \left(\frac{r}{nl} \right)^7 + \frac{41591}{22219} \left(\frac{r}{nl} \right)^9 + \frac{65987}{33039} \left(\frac{r}{nl} \right)^{11} \\ & + \frac{55244}{26147} \left(\frac{r}{nl} \right)^{13} + \frac{15110}{66861} \left(\frac{r}{nl} \right)^{15} + \frac{51604}{22905} \left(\frac{r}{nl} \right)^{17} \\ & + \frac{47423}{21023} \left(\frac{r}{nl} \right)^{19} = \mathcal{L}^{-1} \left(\frac{r}{nl} \right). \end{aligned} \quad (\text{D.13})$$

Zusammenfassend kann gesagt werden, dass die hier vorgestellte Methode ein effektives Werkzeug zur numerischen Berechnung der inversen Langevin-Funktion, die auf Grund ihrer Komplexität analytisch nicht ohne immensen Aufwand zu lösen ist, darstellt. Wenngleich in diesem Algorithmus die Matrix $\mathbf{C}$ invertiert werden muss, stellt sich die beschriebene Methode zur Berechnung der inversen Langevin-Funktion in Form einer Reihenentwicklung insgesamt als sehr effektiv heraus.

E

Grundlegende Deformationsarten

In diesem Anhang werden alle in dieser Arbeit verwendeten Deformationsarten eingehend vorgestellt. Diese Deformationszustände lassen sich in zwei Gruppen einteilen. Die erste Gruppe beschreibt die homogenen Verformungsarten, wie uniaxialer Zug-/Druck, reiner Schub und biaxialer Zug. In die zweite Gruppe fallen die inhomogenen Deformationszustände. Dies sind beispielsweise der Deformationszustand einfacher Schub¹, wie er in Kapitel 5.2.5 verwendet wird, oder auch der Deformationszustand Block unter Druck.

E.1 Homogene Deformationszustände

Für bestimmte Deformationszustände ist es unter der Annahme inkompressiblen Materialverhaltens möglich, eine analytische Spannungs-Streckungs-Beziehung unter Zuhilfenahme der virtuellen Arbeit

$$\delta W = \left(\frac{\sigma_1}{\lambda_1} \right) \left(\frac{\partial W}{\partial \lambda_1} \right) \delta \lambda_1 + \left(\frac{\sigma_2}{\lambda_2} \right) \left(\frac{\partial W}{\partial \lambda_2} \right) \delta \lambda_2 + \left(\frac{\sigma_3}{\lambda_3} \right) \left(\frac{\partial W}{\partial \lambda_3} \right) \delta \lambda_3 \quad (\text{E.1})$$

zu

$$\sigma_1 = 2 \left[\lambda_1^2 \left(\frac{\partial W}{\partial I_1} \right) - \left(\frac{1}{\lambda_1^2} \right) \left(\frac{\partial W}{\partial I_2} \right) \right] + P \quad (\text{E.2})$$

$$\sigma_2 = 2 \left[\lambda_2^2 \left(\frac{\partial W}{\partial I_1} \right) - \left(\frac{1}{\lambda_2^2} \right) \left(\frac{\partial W}{\partial I_2} \right) \right] + P \quad (\text{E.3})$$

$$\sigma_3 = 2 \left[\lambda_3^2 \left(\frac{\partial W}{\partial I_1} \right) - \left(\frac{1}{\lambda_3^2} \right) \left(\frac{\partial W}{\partial I_2} \right) \right] + P \quad (\text{E.4})$$

anzugeben. Dabei beschreibt W eine Verzerrungsenergiefunktion, I_i , $i = 1, 2, 3$ die drei Invarianten des rechten Cauchy-Green Streckungstensors (vgl. auch Anhang B.2), λ_i , $i = 1, 2, 3$ die Hauptstreckungen und σ_i , $i = 1, 2, 3$ die Cauchyspannungen der drei Hauptrichtungen. P beschreibt den an dieser Stelle noch nicht bestimmten Druck, der aus

¹vgl. Bemerkung E.1, Seite 204

der geometrischen Zwangsbedingung der Inkompressibilität resultiert. Für die in diesem Anhang beschriebenen Sonderfälle der Deformationszustände lässt sich der Wert P basierend auf den Spannungsausgangszustand analytisch angeben. Im Folgenden werden nun einige Deformationszustände unter Beachtung der Gleichungen (E.2) bis (E.4) behandelt.

E.1.1 Uniaxialer Zug bzw. Druck

Uniaxialer Zug kann durch folgende Streckungsverhältnisse charakterisiert werden $\lambda_1 = \lambda$ und $\lambda_2 = \lambda_3 = \lambda^{-1/2}$, siehe auch Abbildung E.1.

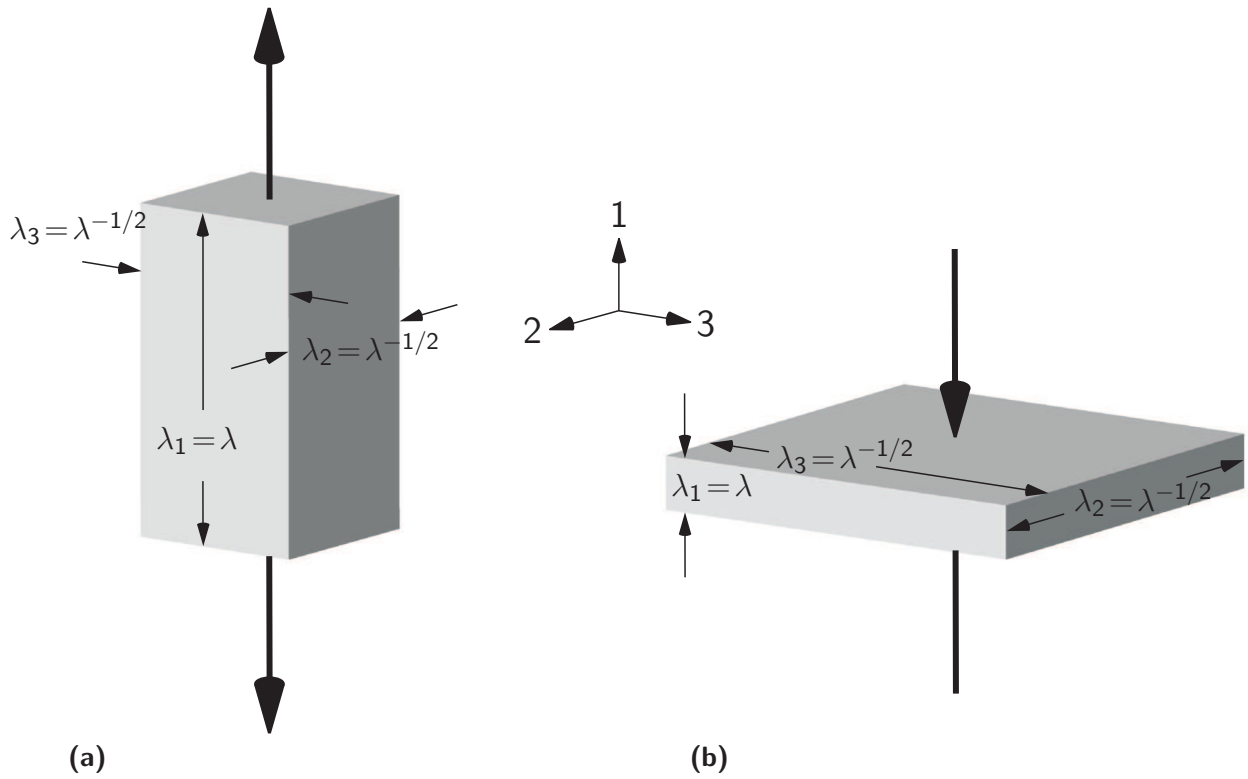


Abbildung E.1. Uniaxiale Deformationszustände: (a) uniaxialer Zug und (b) uniaxialer Druck

Dieser Deformationszustand entspricht der Anforderung der Inkompressibilität, das heißt, das Volumen bleibt konstant. Damit ergibt sich die dritte Invariante zu $I_3 = \lambda_1^2 \lambda_2^2 \lambda_3^2 = 1$. Geht man nun davon aus, dass wie in Abbildung E.1 dargestellt, die Seiten des Würfels frei von äußeren Kräften bzw. Spannungen sind, bedeutet dies, dass $\sigma_2 = \sigma_3 = 0$. Mit diesen Bedingungen und unter Verwendung von (E.3) und (E.4) lässt sich der bisher unbestimmte Druck P zu folgendem Wert berechnen

$$P = -2 \left[\left(\frac{1}{\lambda} \right) \left(\frac{\partial W}{\partial I_1} \right) - \lambda \left(\frac{\partial W}{\partial I_2} \right) \right]. \quad (\text{E.5})$$

Wird dieses Ergebnis in Gleichung (E.2) eingesetzt, so erhält man

$$\sigma_1 = 2 \left[\left(\frac{\partial W}{\partial I_1} \right) + \left(\frac{1}{\lambda} \right) \left(\frac{\partial W}{\partial I_2} \right) \right] \left(\lambda^2 - \frac{1}{\lambda} \right). \quad (\text{E.6})$$

σ_1 beschreibt die in 1-Richtung wirkende Spannung, die auf die *deformierte* Fläche wirkt. Im Gegensatz dazu, beschreibt f_1 die Spannung, die auf die *undeformierte* Fläche wirkt. Letztere Größe ist im Allgemeinen in der Polymerindustrie unter dem Namen Ingenieurspannung bekannt. Es lässt sich ein Verhältnis zwischen den beiden Spannungen zu $\lambda = \sigma/f$ angeben.

E.1.2 Reiner Schub

Ein weiterer homogener Deformationszustand ist der des reinen Schubs (teils auch "erzwungener Zug" genannt), siehe Abbildung E.2.

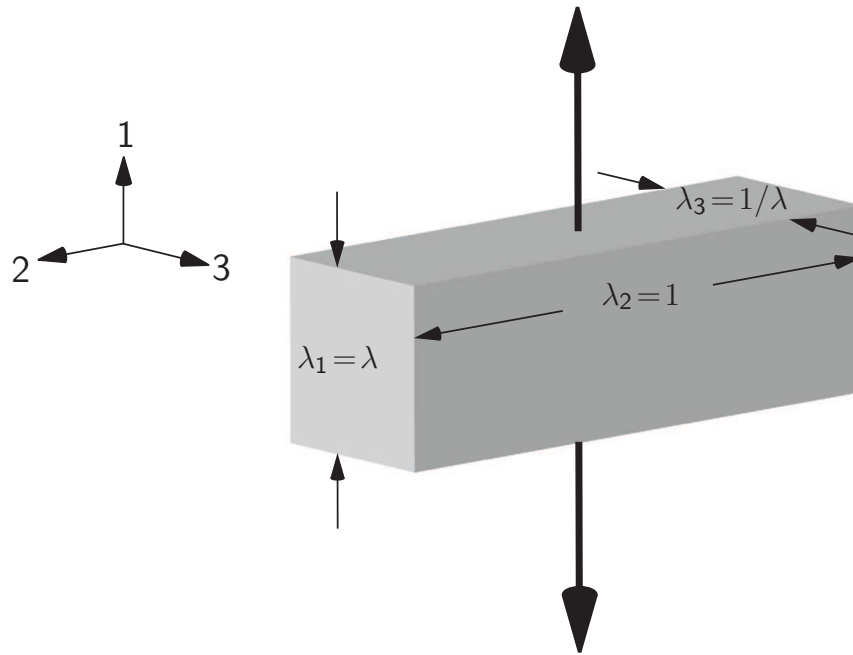


Abbildung E.2. Reiner Schub (erzwungener Zug)

Dieser Deformationszustand kann durch $\lambda_1 = \lambda$, $\lambda_2 = 1$ und $\lambda_3 = 1/\lambda$ definiert werden. In 1-Richtung wird der Körper demzufolge unter der Bedingung gezogen, dass die Probe in 2-Richtung nicht verformt wird, das heißt $\lambda_2 = 1$. Dies ist der Grund für die Namensgebung "Schub", da Schubdeformation als Verformungszustand definiert wird, in dem eine Richtung parallel zu einer der drei Hauptachsen nicht verformt wird. Der Ausdruck "reiner" dagegen beschreibt die Tatsache, dass die Hauptachsen während der Deformation nicht rotieren.

Abbildung E.2 zeigt einen typischen Körper wie er bei Experimenten Verwendung findet. Unter den zuvor angegebenen Streckungsverhältnissen kann die Spannung in 3-Richtung zu $\sigma_3 = 0$ angegeben werden. Aus Gleichung (E.4) lässt sich dann der Druck zu

$$P = -2 \left[\left(\frac{1}{\lambda^2} \right) \left(\frac{\partial W}{\partial I_1} \right) - \lambda^2 \left(\frac{\partial W}{\partial I_2} \right) \right] \quad (\text{E.7})$$

berechnen. Infolgedessen ergibt sich die Spannung in 1-Richtung zu

$$\sigma_1 = 2 \left[\left(\frac{\partial W}{\partial I_1} \right) + \left(\frac{\partial W}{\partial I_2} \right) \right] \left(\lambda^2 - \frac{1}{\lambda^2} \right), \quad (\text{E.8})$$

und in 2-Richtung zu

$$\sigma_2 = 2 \left[\left(\frac{\partial W}{\partial I_1} \right) + \lambda^2 \left(\frac{\partial W}{\partial I_2} \right) \right] \left(1 - \frac{1}{\lambda^2} \right). \quad (\text{E.9})$$

E.1.3 Biaxialer Zug

Eine Beziehung für biaxiale Zugdeformation kann direkt aus der Beziehung für uniaxialen Zug hergeleitet werden. Die Streckungsverhältnisse können zu $\lambda_1 = 1/\lambda^2$ und $\lambda_2 = \lambda_3 = \lambda$ angegeben werden, siehe Abbildung E.3.

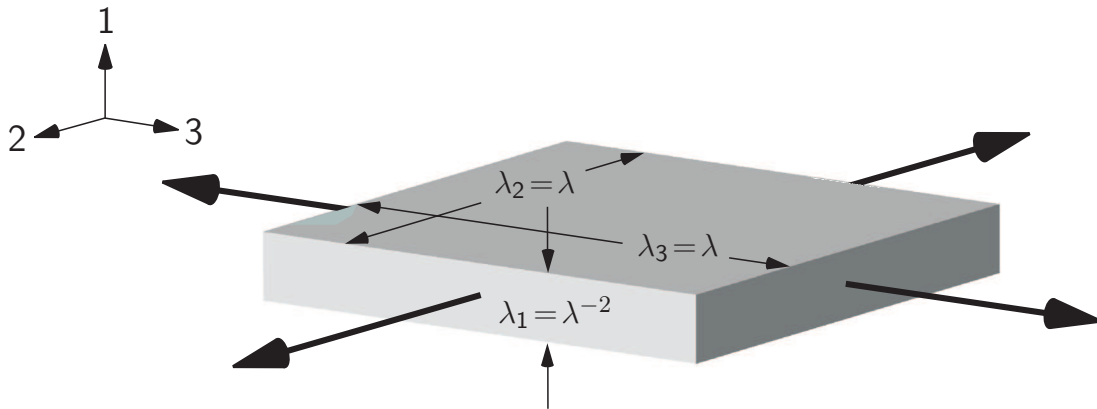


Abbildung E.3. Biaxialer Zug

Auf Grund der Annahmen ist die Spannung in der 1-Richtung gleich Null. Folglich kann der Druck in Gleichung (E.2) zu

$$P = -2 \left[\left(\frac{1}{\lambda^4} \right) \left(\frac{\partial W}{\partial I_1} \right) - \lambda^4 \left(\frac{\partial W}{\partial I_2} \right) \right] \quad (\text{E.10})$$

berechnet werden. Unter Zuhilfenahme von Gleichung (E.10) ergeben sich dann folgende Spannungskomponenten

$$\sigma_2 = \sigma_3 = 2 \left[\left(\frac{\partial W}{\partial I_1} \right) + \lambda^2 \left(\frac{\partial W}{\partial I_2} \right) \right] \left(\lambda^2 - \frac{1}{\lambda^4} \right). \quad (\text{E.11})$$

E.1.4 Ebener Druck

Bei dem Deformationszustand ebener Druck handelt es sich im Wesentlichen um einen uniaxialen Druckversuch, bei dem die Querausdehnung in eine Richtung behindert wird. Es ergeben sich folgende Streckungsverhältnisse $\lambda_1 = \lambda$, $\lambda_2 = 1/\lambda$ und $\lambda_3 = 1$, siehe Abbildung E.4.

Dieses homogene Druckexperiment unter Querbehinderung² wird im Allgemeinen so durchgeführt, dass eine Materialprobe in eine Rinne, welche die Aufgabe hat, die Querausdehnung zu behindern, gepresst wird (vgl. ARRUDA & BOYCE 1993, Seite 398). Bei diesem Deformationszustand sind in der 2-Richtung keine Spannungen vorhanden, so dass sich der Druck zu

²engl.: plane strain compression

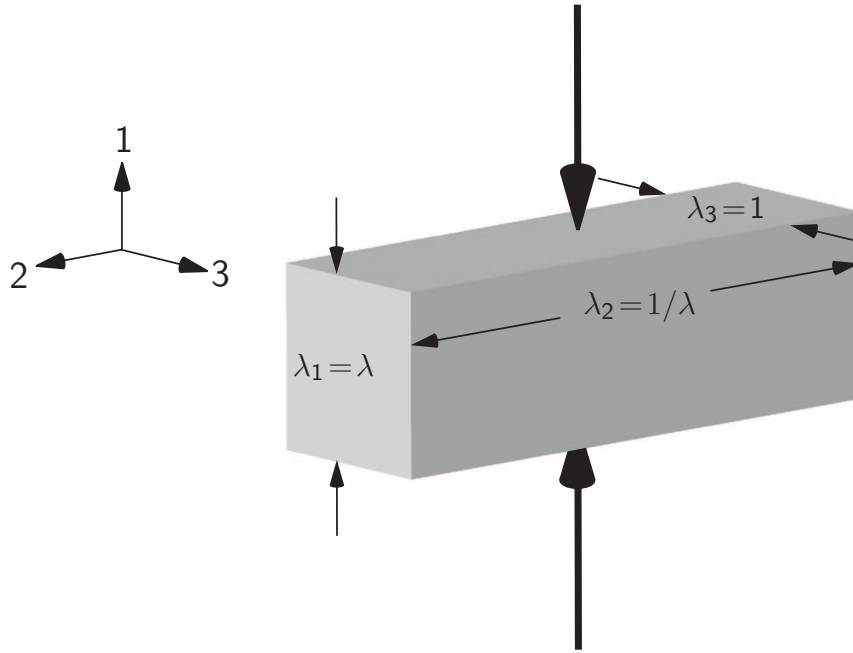


Abbildung E.4. Ebener Druck (uniaxialer Druck mit behinderter Ausdehnung)

$$P = -2 \left[\left(\frac{1}{\lambda^2} \right) \left(\frac{\partial W}{\partial I_1} \right) - \lambda^2 \left(\frac{\partial W}{\partial I_2} \right) \right] \quad (\text{E.12})$$

berechnen lässt. Mit Hilfe von Gleichung (E.12) lassen sich die Spannungen in den beiden anderen Richtungen wie folgt darstellen

$$\sigma_1 = 2 \left[\left(\frac{\partial W}{\partial I_1} \right) + \left(\frac{\partial W}{\partial I_2} \right) \right] \left(\lambda^2 - \frac{1}{\lambda^2} \right) \quad (\text{E.13})$$

$$\sigma_3 = 2 \left[\left(\frac{\partial W}{\partial I_1} \right) + \lambda^2 \left(\frac{\partial W}{\partial I_2} \right) \right] \left(1 - \frac{1}{\lambda^2} \right). \quad (\text{E.14})$$

Wenngleich es sich bei diesem Deformationszustand um einen uniaxialen Druckversuch mit behinderter Querdehnung handelt, so ist er eher dem Deformationszustand des reinen Schubs zuzuordnen (vgl. Gleichungen (E.7), (E.8) und (E.9) mit (E.12), (E.13) und (E.14)).

Bis hierher wurden ausschließlich homogene Deformationszustände vorgestellt. Sie stellen Sonderfälle dar, da im Allgemeinen die Deformation inhomogen ist. Im Folgenden werden nun einige wichtige, in dieser Arbeit benutzte, inhomogene Deformationszustände näher beschrieben.

E.2 Einfacher Schub

Auf Grund der Tatsache, dass es in der Literatur grundsätzlich unterschiedliche Auffassungen über den Deformationszustand des einfachen Schubs gibt, werden an dieser Stelle zwei Interpretationen dargestellt. Dabei liegt der wesentliche Unterschied in der Homogenität bzw. Inhomogenität des Deformationszustandes.

E.2.1 Einfacher Schub als homogener Deformationszustand

Der *homogene* einfache Schub ist ein Deformationstyp, der durch das entgegengesetzte Gleiten zweier in einem *konstanten* Abstand zueinander stehender Ebenen A_1 und A_2 beschrieben werden kann, siehe Abbildung E.5. Dieses Deformationsbild kann sich unter den gegebenen Umständen nur dann einstellen, wenn einerseits kleine Verformungen ($u \ll 1$) vorausgesetzt werden. Andererseits besteht die Möglichkeit diese Deformationsfigur auch bei großen Verformungen zu erzwingen, indem man entsprechende Randbedingungen einführt. Im Sinne einer Finite-Elemente-Berechnung bedeutet dies, dass sich alle Knoten während der Deformation *nicht* in 1-Richtung verschieben dürfen. Dagegen muss die Verschiebung in 3-Richtung für *alle* Knoten, bis auf die der Fläche A_2 , vorgegeben werden, also nicht *nur* für die Knoten der Fläche A_1 (vgl. Abbildung E.5).

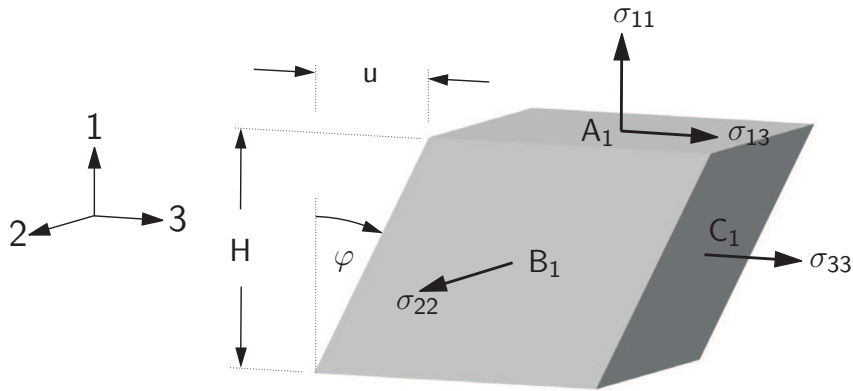


Abbildung E.5. Einfacher Schub³: verformter Zustand unter dem Scherwinkel φ

Die seitlichen Flächen des Würfels werden zu Parallelogrammen verformt. Das bedeutet erstens, dass sich die Flächen B_1 und B_2 sowie C_1 und C_2 parallel zueinander verformen und zweitens, dass diese eben bleiben und letztlich dass der Abstand zwischen den beiden Flächenpaaren während der Deformation konstant bleibt (vgl. Abbildung E.5).

Die Schubverformung wird durch den Winkel φ , siehe Abbildung E.5, gemessen. Die auftretenden Spannungen berechnen sich zu

$$\sigma_{33} = 2 \left(\frac{\partial W}{\partial I_1} \right) \gamma^2 \quad (\text{E.15})$$

$$\sigma_{11} = -2 \left(\frac{\partial W}{\partial I_2} \right) \gamma^2 \quad (\text{E.16})$$

$$\sigma_{13} = 2 \left[\left(\frac{\partial W}{\partial I_1} \right) + \left(\frac{\partial W}{\partial I_2} \right) \right] \gamma, \quad (\text{E.17})$$

mit $\gamma = \tan \varphi = u/H$. Die Spannung σ_{22} ist Null, woraus der Druck P bestimmt werden kann. Es fällt auf, dass die Spannung σ_{11} senkrecht zur Scherrichtung eine Druckspannung ist, was bedeutet, dass eine Druckspannung aufgebracht werden muss, um den Körper, wie oben beschrieben, zu verformen. Um diesen Effekt näher zu erklären, ist in

³Die Flächen $(\bullet)_2$ liegen gegenüber den Flächen $(\bullet)_1$ und sind aus Gründen der Übersicht nicht mit angegeben.

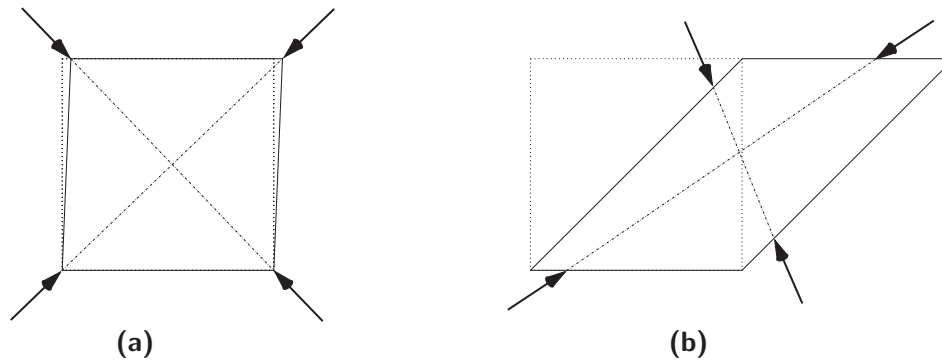


Abbildung E.6. Einfacher Schub, schematische Darstellung der Druckspannung σ_{11} : (a) unter geringen Verformungen und (b) unter großen Verformungen

Abbildung E.6 die Druckspannung σ_{11} schematisch dargestellt. In Abbildung E.6 (a) sind die jeweils gleich großen Hauptdruck- und Hauptzugspannungen in einem Winkel von nahezu 45° zueinander (für kleine Verformungen) dargestellt. Wie man erkennen kann, heben sich die Spannungen für kleine Verformungen auf. Wird der Körper jedoch großen Verformungen unterworfen, Abbildung E.6 (b), rotieren die Spannungsrichtungen, so dass sich die Spannungen nicht gegeneinander aufheben und sich somit eine resultierende Druckspannung einstellt.

Es ist weiterhin zu erwähnen, dass die vertikale Druckspannung σ_{11} recht große Werte im Vergleich mit der Schubspannung σ_{13} annehmen kann, besonders wenn der Betrag von γ groß ist.

E.2.2 Einfacher Schub als inhomogener Deformationszustand

Wie auch beim Deformationszustand homogener einfacher Schub (vgl. Abschnitt E.2.1) ist der *inhomogene* einfache Schub ein Deformationstyp, der durch das entgegengesetzte Gleiten zweier in einem *konstanten* Abstand zueinander stehender Ebenen A_1 und A_2 beschrieben werden kann, siehe Abbildung E.7.

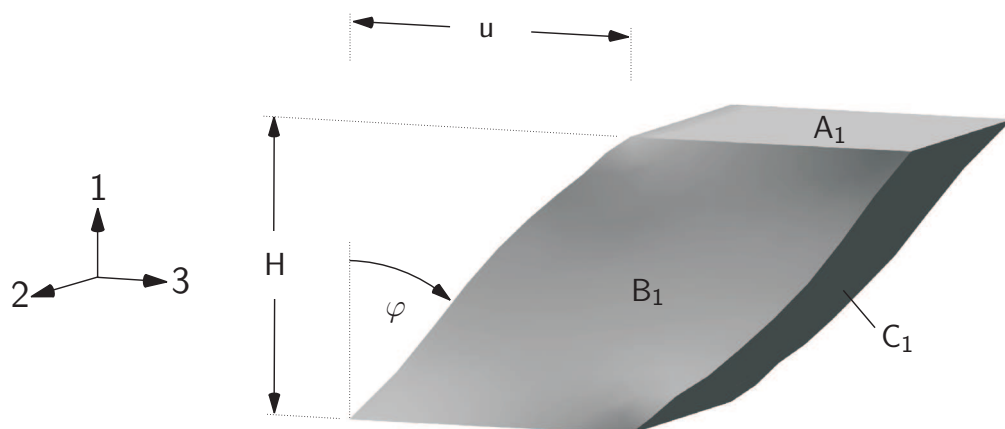


Abbildung E.7. Einfacher Schub⁴: verformter Zustand unter dem Scherwinkel φ

⁴Die Flächen $(\bullet)_2$ liegen gegenüber den Flächen $(\bullet)_1$ und sind aus Gründen der Übersicht nicht mit angegeben.

Bei dieser Art der Schubdeformation werden nun keinerlei Einschränkungen hinsichtlich der Größe der Verformung getroffen. Wie in Abbildung E.7 zu erkennen ist, verformen sich die Flächen B_1 und B_2 sowie C_1 und C_2 erstens *nicht* parallel zueinander und zweitens bleiben diese *nicht* eben, so dass letztlich der Abstand zwischen den beiden Flächenpaaren während der Deformation *nicht* konstant ist. Es kann somit gesagt werden, dass im Vergleich zum einfachen homogenen Schubdeformationszustand, die Spannungen bei dem hier diskutierten Deformationszustand *nicht* homogen verteilt sind.

Bemerkung E.1. Es ist an dieser Stelle herauszustellen, dass in dieser Arbeit der Deformationszustand einfacher Schub als *inhomogener* Deformationszustand, so wie er in diesem Abschnitt dargestellt wurde, interpretiert und verwendet wird. ■

E.3 Block unter Druck

Bei dem Deformationszustand Block unter Druck handelt es sich um einen hochgradig inhomogenen Verformungszustand. In Abbildung E.8 ist das System dargestellt.

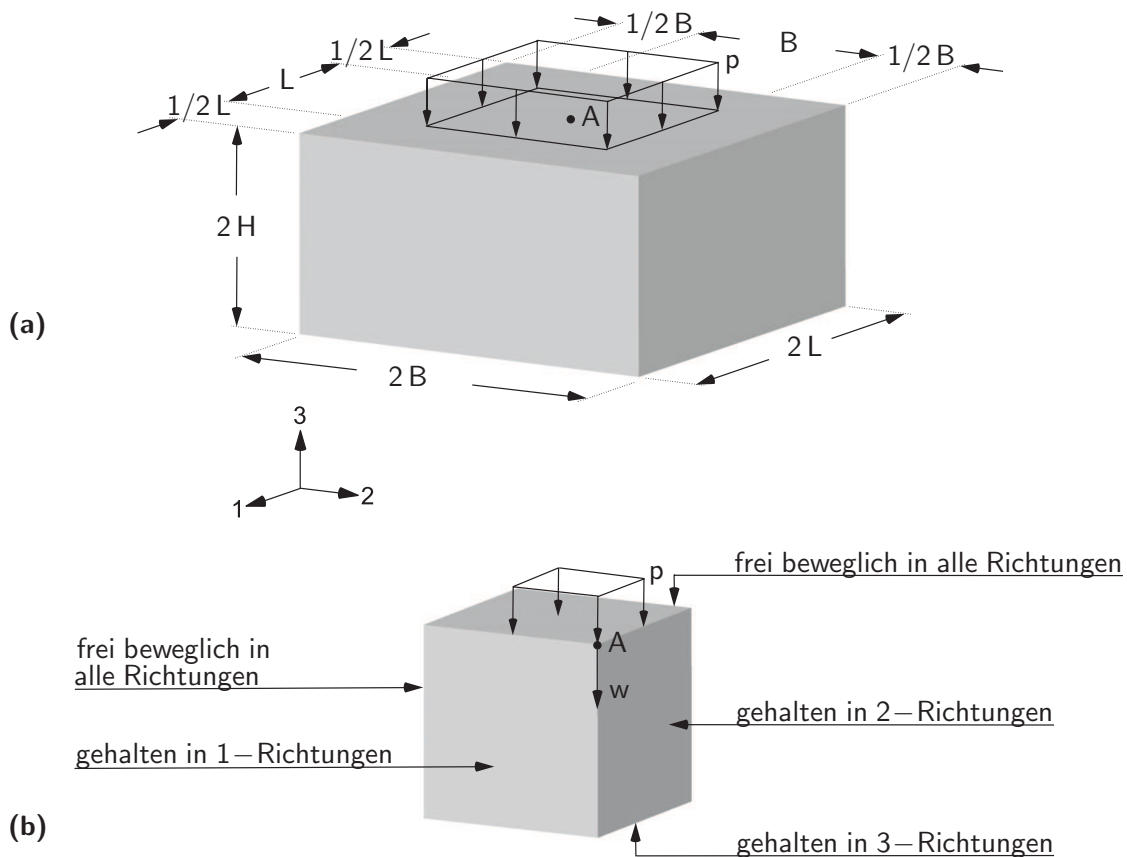


Abbildung E.8. Block unter Druck: (a) gesamtes System und (b) durch Symmetrieebedingungen vereinfachtes System inklusive Randbedingungen.

Das System besteht aus einem Quader, der durch eine Flächenlast p belastet wird. Aus Symmetriegründen lässt sich das System, wie in Abbildung E.8 (b) gezeigt, vereinfachen. L beschreibt die Länge, B die Breite und H die Höhe des Quaders. A bezeichnet den Punkt, an dem die Verschiebungen w gemessen werden, siehe Kapitel 5.2.5. Ein typisch verformtes System ist in Abbildung 5.22 dargestellt.

Literaturverzeichnis

- [Acrivos et al. 1994] ACRIVOS, A., FAN, X. & MAURI, R.: On the measurement of the relative viscosity of suspensions. In: *Journal of Rheology* 38 (1994), Nr. 5, S. 1285–1296
- [Ahmadi & Muhr 1997] AHMADI, H. R. & MUHR, A. H.: Modelling dynamic properties of filled rubber. In: *Plastics, Rubber and Composites Processing and Applications* 26 (1997), Nr. 10, S. 451–461
- [Arruda & Boyce 1993] ARRUDA, E. M. & BOYCE, M. C.: A three-dimensional constitutive model for the large stretch behavior of rubber elastic materials. In: *Journal of the Mechanics and Physics of Solids* 41 (1993), Nr. 2, S. 389–412
- [Attard & Hunt 2004] ATTARD, M. M. & HUNT, G. W.: Hyperelastic constitutive modeling under finite strain. In: *International Journal of Solids and Structures* 41 (2004), S. 5327–5350
- [Ban et al. 1974] BAN, L. L., HESS, W. M. & PAPAIZIAN, L. A.: New studies of carbon-rubber gel. In: *Rubber Chemistry and Technology* 47 (1974), Nr. 4, S. 858–894
- [Beatty & Krishnaswamy 2000] BEATTY, M. F. & KRISHNASWAMY, S.: The Mullins effect in equibiaxial deformation. In: *Zeitschrift für angewandte Mathematik und Physik* 51 (2000), S. 984–1015
- [Benoit 1947] BENOIT, M. H.: Sur la statistique des chaines avec interactions et empêchements steriques. In: *Journal de Chimie Physique* 44 (1947), S. 18–21
- [Bergström 1999] BERGSTRÖM, J. S.: *Large strain time-dependent behavior of elastomeric materials*, Diss., 1999
- [Bergström & Boyce 1998] BERGSTRÖM, J. S. & BOYCE, M. C.: Constitutive modelling of the large strain time-dependent behavior of elastomers. In: *Journal of the Mechanics and Physics of Solids* 46 (1998), Nr. 5, S. 931–954
- [Bergström & Boyce 1999] BERGSTRÖM, J. S. & BOYCE, M. C.: Mechanical behavior of particle filled elastomers. In: *Rubber Chemistry and Technology* 72 (1999), Nr. 4, S. 633–656
- [Bergström & Boyce 2000] BERGSTRÖM, J. S. & BOYCE, M. C.: Large strain time-dependent behavior of filled elastomers. In: *Mechanics of Materials* 32 (2000), S. 627–644

- [Bergström & Boyce 2001] BERGSTRÖM, J. S. & BOYCE, M. C.: Deformation of elastomeric networks: Relation between molecular level deformation and classical statistical mechanics models of rubber elasticity. In: *Macromolecules* 34 (2001), S. 614–626
- [Besdo & Ihlemann 1996] BESDO, D. & IHLEMAN, J.: Zur Modellierung des Stoffverhaltens von Elastomeren. In: *Kautschuk, Gummi, Kunststoffe* 49 (1996), Nr. 7-8, S. 495–503
- [Besdo et al. 2003] BESDO, D., IHLEMAN, J., KINGSTON, J. G. R. & MUHR, A. H.: Modelling inelastic stress-strain phenomena and a scheme for efficient experimental characterization. In: BUSFIELD, J. (Hrsg.) & MUHR, A. H. (Hrsg.): *Constitutive Models for Rubber III.*, Balkema, 2003, S. 309–317
- [Bouasse & Carrière 1903] BOUASSE, H. & CARRIÈRE, Z.: Courbes de traction du caoutchouc vulcanisé. In: *Annales de la Faculté des Sciences* 5 (1903), S. 257–283
- [Boyce 1996] BOYCE, M. C.: Direct comparison of the Gent and the Arruda-Boyce constitutive models of rubber elasticity. In: *Rubber Chemistry and Technology* 69 (1996), Nr. 5, S. 781–785
- [Boyce et al. 1992] BOYCE, M. C., MONTAGUT, E. L. & ARGON, A. S.: The effects of thermomechanical coupling on the cold drawing process of glassy polymers. In: *Polymer Engineering and Science* 32 (1992), Nr. 16, S. 1073–1085
- [Boyce et al. 1988] BOYCE, M. C., PARKS, D. M. & ARGON, A. S.: Large inelastic deformation of glassy polymers. Part II. Numerical simulation of hydrostatic extrusion. In: *Mechanics of Materials* 7 (1988), S. 35–47
- [Boyce et al. 1989] BOYCE, M. C., PARKS, D. M. & ARGON, A. S.: Plastic flow in oriented glassy polymers. In: *International Journal of Plasticity* 5 (1989), S. 593–615
- [Braun et al. 1999] BRAUN, D., CHERDRON, H. & RITTER, H.: *Praktikum der makromolekularen Stoffe: Grundlagen, Synthesen, Modifizierungen, Charakterisierungen*. 1. Wiley-VCH, 1999
- [Brennan et al. 1964] BRENNAN, J. J., JERMYN, T. E. & BOONSTRA, B. B.: Carbon black-polymer interaction: A measure of reinforcement. In: *Journal of Applied Polymer Science* 8 (1964), S. 2687–2706
- [Budiansky 1965] BUDIANSKY, B.: On the elastic moduli of some heterogeneous materials. In: *Journal of the Mechanics and Physics of Solids* 13 (1965), S. 223–227
- [Bueche 1960] BUECHE, F.: Molecular basis for the Mullins effect. In: *Journal of Applied Polymer Science* 4 (1960), Nr. 10, S. 107–114
- [Bueche 1961] BUECHE, F.: Mullins effect and rubber-filler interaction. In: *Journal of Applied Polymer Science* 5 (1961), Nr. 15, S. 271–281
- [Busfield et al. 1996] BUSFIELD, J. J. C., DAVIES, C. K. L. & THOMAS, A. G.: Aspects of fracture in rubber components. In: *Progress in Rubber and Plastics Technology* 12 (1996), S. 191–207
- [Busfield et al. 2001] BUSFIELD, J. J. C., THOMAS, A. G. & YAMAGUCHI, K.: The creep and recovery of filled and unfilled elastomers. In: BESDO, D. (Hrsg.), SCHUSTER, R. H. (Hrsg.) & IHLEMAN, J. (Hrsg.): *Constitutive Models for Rubber II.*, Balkema, 2001, S. 173–178
- [Chaboche 1981] CHABOCHE, J. L.: Continuous damage mechanics - A tool to describe phenomena before crack initiation. In: *Nuclear Engineering and Design* 64 (1981), S. 233–247
- [Chaboche 1988a] CHABOCHE, J. L.: Continuum damage mechanics: Part I. - General concepts. In: *Journal of Applied Mechanics* 55 (1988), S. 59–64

- [Chaboche 1988b] CHABOCHE, J. L.: Continuum damage mechanics: Part II. - Damage growth, crack initiation, and crack growth. In: *Journal of Applied Mechanics* 55 (1988), S. 65–72
- [Chadwick 1999] CHADWICK, P.: *Continuum Mechanics: Concise Theory and Problems*. 2. Dover Publications, 1999
- [Chagnon et al. 2002] CHAGNON, G., MARCKMANN, G., VERRON, E., GORNET, L., CHARRIER, P. & OSTOJA-KUCZYNSKI, E.: A new modelling of the Mullins' effect and the viscoelasticity of elastomers based on a physical approach. In: *International Rubber Conference* (2002), S. 1–10
- [Chagnon et al. 2004] CHAGNON, G., VERRON, E., GORNET, L., MARCKMANN, G. & CHARRIER, P.: On the relevance of continuum damage mechanics as applied to the Mullins effect in elastomers. In: *Journal of the Mechanics and Physics of Solids* 52 (2004), S. 1627–1650
- [Chang & Li 2004] CHANG, J. H. & LI, J. F.: Evaluation of asymptotic stress field around a crack tip for Neo-Hookean hyperelastic materials. In: *International Journal of Engineering Science* 42 (2004), S. 1675–1692
- [Chiumenti et al. 2002] CHIUMENTI, M., VALVERDE, Q., AGELET DE SARACIBAR, C. & CERVERA, M.: A stabilized formulation for incompressible elasticity using linear displacement and pressure interpolations. In: *Computer Methods in Applied Mechanics and Engineering* 191 (2002), S. 5253–5264
- [Dannenberg 1986] DANNENBERG, E. M.: Bound rubber and carbon black reinforcement. In: *Rubber Chemistry and Technology* 59 (1986), Nr. 3, S. 512–524
- [De Bruijn 1942] DE BRUIJN, H.: The viscosity of suspensions of the spherical particles. In: *Recueil des travaux chimiques des Pays-Bas* 61 (1942), S. 863–874
- [Deam & Edwards 1976] DEAM, R. T. & EDWARDS, S. F.: The theory of rubber elasticity. In: *Philosophical Transactions of the Royal Society of London A* 280 (1976), S. 317–353
- [DeSimone & James 2002] DESIMONE, A. & JAMES, R. D.: A constrained theory of magnetoelasticity. In: *Journal of Mechanics and Physics of Solids* 50 (2002), Nr. 2, S. 283–320
- [DeSimone & Podio-Guidugli 1996] DESIMONE, A. & PODIO-GUIDUGLI, P.: On the continuum theory of deformable ferromagnetic solids. In: *Archive for Rational Mechanics and Analysis* 136 (1996), S. 201–233
- [Diu et al. 1994] DIU, B., GUTHMANN, C. & LEDERER, D.: *Grundlagen der Statistischen Physik*. Walter de Gruyter, 1994
- [Doi 1996] DOI, M.: *Introduction to polymer physics*. Oxford University Press, 1996
- [Doi & Edwards 1986] DOI, M. & EDWARDS, S. F.: *The Theory of Polymer Dynamics*. 1. Oxford University Press, 1986
- [Donnet 1976] DONNET, J. B.: *Carbon black : Physics, chemistry and elastomer reinforcement*. M. Dekker, 1976
- [Donnet et al. 1973] DONNET, J. B., RIGAUT, M. & FURSTENBERGER, R.: Etude par resonance paramagnetique electronique de noirs de carbone traites par l'azodiisobutyronitrile en absence d'oxygene. In: *Carbon* 11 (1973), S. 153–162
- [Dorfmann & Ogden 2003a] DORFMANN, A. & OGDEN, R. W.: Magnetoelastic modelling of elastomers. In: *European Journal of Mechanics A / Solids* 22 (2003), Nr. 4, S. 497–507

- [Dorfmann & Ogden 2003b] DORFMANN, A. & OGDEN, R. W.: A pseudo-elastic model for loading, partial unloading and reloading of particle-reinforced rubber. In: *International Journal of Solids and Structures* 40 (2003), S. 2699–2714
- [Dorfmann & Ogden 2004a] DORFMANN, A. & OGDEN, R. W.: A constitutive model for the Mullins effect with permanent set in particle-reinforced rubber. In: *International Journal of Solids and Structures* 41 (2004), S. 1855–1878
- [Dorfmann & Ogden 2004b] DORFMANN, A. & OGDEN, R. W.: Nonlinear magnetoelastic deformations of elastomers. In: *Acta Mechanica* 167 (2004), S. 13–28
- [Dorfmann et al. 2004] DORFMANN, A., OGDEN, R. W. & SACCOMANDI, G.: Universal relations for non-linear magnetoelastic solids. In: *International Journal of Non-linear Mechanics* 39 (2004), S. 1699–1708
- [Einstein 1906] EINSTEIN, A.: Eine neue Bestimmung der Moleküldimensionen. In: *Annalen der Physik* 19 (1906), S. 289–306
- [Elias 1999] ELIAS, H. G.: *Makromoleküle I.-IV.*. Bd. 1. 6. Wiley-VCH, 1999
- [Elias 2001] ELIAS, H. G.: *Makromoleküle: Physikalische Strukturen und Eigenschaften.* Bd. 2. 6. Wiley-VCH, 2001
- [Elías-Zúñiga & Beatty 2003] ELÍAS-ZÚÑIGA, A. & BEATTY, M. F.: Stress-softening effects in the transverse vibration of a non-Gaussian rubber string. In: *Meccanica* 38 (2003), S. 419–433
- [Eyring 1932] EYRING, H.: The resultant electric moment of complex molecules. In: *Physical Review* 39 (1932), Nr. 4, S. 746–748
- [Flory 1953] FLORY, P. J.: *Principles of Polymer Chemistry*. 1. Cornell University Press, 1953
- [Flory & Erman 1982] FLORY, P. J. & ERMAN, B.: Theory of elasticity of polymer networks 3. In: *Macromolecules* 15 (1982), S. 800–806
- [Flory & Rehner 1943] FLORY, P. J. & REHNER, J.: Statistical mechanics of cross-linked polymer networks. I. Rubberlike elasticity. In: *The Journal of Chemical Physics* 11 (1943), Nr. 11, S. 512–526
- [Fukahori 2003] FUKAHORI, Y.: The mechanics and mechanism of the carbon black reinforcement of elastomers. In: *Rubber Chemistry and Technology* 76 (2003), Nr. 2, S. 548–565
- [Fukahori et al. 1996] FUKAHORI, Y., SEKI, W. & KUBO, T.: Mass transfer in compression creep of bonded rubber blocks. In: *Rubber Chemistry and Technology* 69 (1996), Nr. 5, S. 752–768
- [Fukui et al. 1999] FUKUI, K., SUMPTER, B. G., BARNES, M. D. & NOID, D. W.: Molecular dynamics studies of the structure and properties of polymer nano-particles. In: *Computational and Theoretical Polymer Science* 9 (1999), Nr. 2, S. 245–254
- [Gao 2002] GAO, Y. C.: Analysis of the interface crack for rubber-like materials. In: *Journal of Elasticity* 66 (2002), S. 1–19
- [Gao & Zhou 2001] GAO, Y. C. & ZHOU, L. M.: Interface crack tip field in a kind of rubber materials. In: *International Journal of Solids and Structures* 38 (2001), S. 6227–6240
- [Gent 1996] GENT, A. N.: A new constitutive relation for rubber. In: *Rubber Chemistry and Technology* 69 (1996), Nr. 1, S. 59–61
- [Gent et al. 2003] GENT, A. N., HARTWELL, J. A. & LEE, G.: Effect of carbon black on crosslinking. In: *Rubber Chemistry and Technology* 76 (2003), Nr. 2, S. 517–532

- [Govindjee 1997] GOVINDJEE, S.: An evaluation of strain amplification concepts via Monte Carlo simulations of an ideal composite. In: *Rubber Chemistry and Technology* 70 (1997), Nr. 1, S. 25–37
- [Govindjee & Simo 1991] GOVINDJEE, S. & SIMO, J.: A micro-mechanically based continuum damage model for carbon black-filled rubbers incorporating Mullins' effect. In: *Journal of the Mechanics and Physics of Solids* 39 (1991), Nr. 1, S. 87–112
- [Govindjee & Simo 1992] GOVINDJEE, S. & SIMO, J. C.: Mullins' effect and the strain amplitude dependence of the storage modulus. In: *International Journal of Solids and Structures* 29 (1992), Nr. 14/15, S. 1737–1751
- [Gurtin & Francis 1981] GURTIN, M. E. & FRANCIS, E. C.: Simple Rate-Independent Model for Damage. In: *Journal of Spacecraft and Rockets* 18 (1981), Nr. 3, S. 285–288
- [Guth 1945] GUTH, E.: Theory of filler reinforcement. In: *Journal of Applied Physics* 16 (1945), S. 20–25
- [Guth & Gold 1938] GUTH, E. & GOLD, O.: On the hydrodynamical theory of the viscosity of suspensions. In: *Physical Review* 53 (1938), S. 322
- [Guth & Mark 1934] GUTH, E. & MARK, H.: Zur innermolekularen Statistik, insbesondere bei Kettenmolekülen I. In: *Monatshefte für Chemie* 65 (1934), S. 93–121
- [Guth & Simha 1936] GUTH, E. & SIMHA, R.: Untersuchungen über die Viskosität von Suspensionen und Lösungen. 3. Über die Viskosität von Kugelsuspensionen. In: *Kolloid-Zeitschrift* 74 (1936), Nr. 3, S. 266–275
- [Hall 1948] HALL, C. E.: Dark-field elektron microscopy. II. Studies of colloidal carbon. In: *Journal of Applied Physics* 19 (1948), S. 271–277
- [Hartmann et al. 2003] HARTMANN, S., TSCHÖPE, T., SCHREIBER, L. & HAUPT, P.: Finite deformations of a carbon black-filled rubber. Experiment, optical measurement and material parameter identification using finite elements. In: *European Journal of Mechanics A / Solids* 22 (2003), S. 309–324
- [Harwood et al. 1965] HARWOOD, J. A. C., MULLINS, L. & PAYNE, A. R.: Stress softening in natural rubber vulcanizates. Part II. Stress softening effects in pure gum and filler loaded rubbers. In: *Journal of Applied Polymer Science* 9 (1965), S. 3011–3021
- [Harwood et al. 1967] HARWOOD, J. A. C., MULLINS, L. & PAYNE, A. R.: Stress softening in rubbers - A review. In: *Journal of the IRI* 1 (1967), S. 17–27
- [Harwood & Payne 1966] HARWOOD, J. A. C. & PAYNE, A. R.: Stress softening in natural rubber vulcanizates. Part III. Carbon black-filled vulcanizates. In: *Journal of Applied Polymer Science* 10 (1966), S. 315–324
- [Hashin 1983] HASHIN, Z.: Analysis of composite materials - A survey. In: *Journal of Applied Mechanics* 50 (1983), S. 481–505
- [Hashin & Shtrikman 1963] HASHIN, Z. & SHTRIKMAN, S.: A variational approach to the theory of the elastic behaviour of multiphase materials. In: *Journal of the Mechanics and Physics of Solids* 11 (1963), S. 127–140
- [Haupt 2000] HAUPT, P.: *Continuum Mechanics and Theory of Materials*. Springer, 2000
- [Heinrich 1997] HEINRICH, G.: Struktur, Eigenschaften und Praxisverhalten von Gummi: Vom polymeren Netzwerk zum dynamisch beanspruchten Reifen - Teil 2. In: *Gummi, Fasern, Kunststoffe* 50 (1997), Nr. 10, S. 775–781
- [Heinrich & Kaliske 1997] HEINRICH, G. & KALISKE, M.: Theoretical and numerical formulation of a molecular based constitutive tube-model of rubber elasticity. In: *Computational and Theoretical Polymer Science* 7 (1997), Nr. 3/4, S. 227–241

- [Hernandez & Fichthorn 2001] HERNANDEZ, A. C. & FICHTHORN, K. A.: Monte Carlo study of the static and dynamic behaviors of polymer chains near an adsorbent surface. In: *International Journal of Hydrogen Energy* 26 (2001), S. 1307–1313
- [Hölzl et al. 1997] HÖLZL, T., TRAUTENBERG, H. L. & GÖRITZ, D.: Monte Carlo simulations on polymer network deformation. In: *Physical Review Letters* 79 (1997), Nr. 12, S. 2293–2296
- [Holzapfel 2000] HOLZAPFEL, G. A.: *Nonlinear Solid Mechanics: A Continuum Approach for Engineering*. 1. John Wiley & Sons, 2000
- [Holzapfel & Simo 1996a] HOLZAPFEL, G. A. & SIMO, J. C.: Entropy elasticity of isotropic rubber-like solids at finite strains. In: *Computer Methods in Applied Mechanics and Engineering* 132 (1996), S. 17–44
- [Holzapfel & Simo 1996b] HOLZAPFEL, G. A. & SIMO, J. C.: A new viscoelastic constitutive model for continuous media at finite thermomechanical changes. In: *International Journal of Solids and Structures* 33 (1996), Nr. 20–22, S. 3019–3034
- [Honeycutt 1998] HONEYCUTT, J. D.: A general simulation method for computing conformational properties of single polymer chains. In: *Computational and Theoretical Polymer Science* 8 (1998), Nr. 1/2, S. 1–8
- [Horgan et al. 2004] HORGAN, C. O., OGDEN, R. W. & SACCOMANDI, G.: A theory of stress softening of elastomers based on finite chain extensibility. In: *Proceedings of the Royal Society of London A* 460 (2004), S. 1737–1754
- [James et al. 1975] JAMES, A. G., GREEN, A. & SIMPSON, G. M.: Strain energy functions of rubber. I. Characterization of gum vulcanizates. In: *Journal of Applied Polymer Science* 19 (1975), S. 2033–2058
- [James & Guth 1943] JAMES, H. M. & GUTH, E.: Theory of the elastic properties of rubber. In: *The Journal of Chemical Physics* 11 (1943), Nr. 10, S. 455–481
- [Johnson & Beatty 1993] JOHNSON, M. A. & BEATTY, M. F.: The Mullins effect in uniaxial extension and its influence on the transverse vibration of a rubber string. In: *Continuum Mechanics and Thermodynamics* 5 (1993), S. 83–115
- [Jolly et al. 1996] JOLLY, M. R., CARLSON, J. D. & MUÑOZ, B. C.: A model of the behaviour of magnetorheological materials. In: *Smart Materials and Structures* 5 (1996), S. 607–614
- [Joule 1859] JOULE, J. P.: On some thermo-dynamic properties of solids. In: *Philosophical Transactions of the Royal Society of London A* 149 (1859), S. 91–131
- [Kaliske et al. 1997] KALISKE, M., GEBBEKEN, N. & ROTHERT, H.: *A Generalized Approach to Inelastic Behaviour at Finite Strains - Application to Polymeric Materials*. CIMNE, Barcelona, 1997, S. 937–944
- [Keck & Miehe 1997] KECK, J. & MIEHE, C.: *An Eulerian Overstress-Type Viscoplastic Constitutive Model in Spectral Form. Formulation and Numerical Implementation*. CIMNE, Barcelona, 1997, S. 996–1003
- [Kilian 1981] KILIAN, H. G.: Equation of state of real networks. In: *Polymer* 22 (1981), S. 209–217
- [Kilian 1983] KILIAN, H. G.: Eine neue Kennzeichnung von Gummi-Netzwerken. In: *Kautschuk, Gummi, Kunststoffe* 36 (1983), Nr. 11, S. 959–966
- [Kilian 1989] KILIAN, H. G.: Principles of the van der Waals network concept: Time-dependent processes. In: *Die Makromolekulare Chemie: Macromolecular Symposium* 30 (1989), S. 169–198

- [Klüppel & Schramm 2000] KLÜPPEL, M. & SCHRAMM, J.: A generalized tube model of rubber elasticity and stress softening of filler reinforced elastomer systems. In: *Macromolecular Theory and Simulations* 9 (2000), Nr. 9, S. 742–754
- [Krajcinovic & Lemaitre 1987] KRAJCI NOVIC, D. & LEMAITRE, J.: *Continuum Damage Mechanics: Theory and Application*. Springer, 1987
- [Kratky & Porod 1949] KRATKY, O. & POROD, G.: Röntgenuntersuchung gelöster Fadenmoleküle. In: *Recueil* 68 (1949), S. 1106–1122
- [Kraus 1965] KRAUS, G.: Reinforcement of elastomers. In: *Book Review* (1965)
- [Kraus 1978] KRAUS, G.: Reinforcement of elastomers by carbon black. In: *Rubber Chemistry and Technology* 51 (1978), Nr. 2, S. 297–321
- [Kraus et al. 1966] KRAUS, G., CHILDERS, C. W. & ROLLMANN, K. W.: Stress softening in carbon black-reinforced vulcanizates. Strain rate and temperature effects. In: *Journal of Applied Polymer Science* 10 (1966), Nr. 2, S. 229–244
- [Kuhn 1947] KUHN, H.: Restricted bond rotation and shape of unbranched saturated hydrocarbon chain molecules. In: *The Journal of Chemical Physics* 15 (1947), Nr. 11, S. 843–844
- [Kuhn 1934] KUHN, W.: Über die Gestalt fadenförmiger Moleküle in Lösungen. In: *Kolloid-Zeitschrift* 68 (1934), Nr. 1, S. 2–15
- [Kuhn 1936] KUHN, W.: Beziehungen zwischen Molekülgröße, statischer Molekülgestalt und elastischen Eigenschaften hochpolymerer Stoffe. In: *Kolloid-Zeitschrift* 76 (1936), Nr. 3, S. 258–271
- [Kuhn & Grün 1942] KUHN, W. & GRÜN, F.: Beziehungen zwischen elastischen Konstanten und Dehnungsdoppelbrechung hochelastischer Stoffe. In: *Kolloid-Zeitschrift* 101 (1942), Nr. 3, S. 248–271
- [Lake 2003] LAKE, G. J.: Fracture mechanics and its application to failure in rubber articles. In: *Rubber Chemistry and Technology* 76 (2003), Nr. 3, S. 567–591
- [Lake et al. 2000] LAKE, G. J., LAWRENCE, C. C. & THOMAS, A. G.: High-speed fracture of elastomers: Part I. In: *Rubber Chemistry and Technology* 73 (2000), Nr. 5, S. 801–817
- [Lambert-Diani & Rey 1999] LAMBERT-DIANI, J. & REY, C.: New phenomenological behavior laws for rubbers and thermoplastic elastomers. In: *European Journal of Mechanics A / Solids* 18 (1999), S. 1027–1043
- [Lang et al. 2003] LANG, M., GÖRITZ, D. & KREITMEIER, S.: The effect of spatially inhomogeneous mixing of polymer and cross-links for end-linked polymer networks. In: BUSFIELD, J. (Hrsg.) & MUHR, A. (Hrsg.): *Constitutive Models for Rubber III.*, Balkema, 2003, S. 195–202
- [Leighton & Acrivos 1986] LEIGHTON, D. & ACRIVOS, A.: Viscous resuspension. In: *Chemical Engineering Science* 41 (1986), Nr. 6, S. 1377–1384
- [Lemaitre & Chaboche 1994] LEMAITRE, J. & CHABOCHE, J. L.: *Mechanics of Solid Materials*. Cambridge University Press, 1994
- [Lion 1996] LION, A.: A constitutive model for carbon black filled rubber: Experimental investigations and mathematical representation. In: *Continuum Mechanics and Thermodynamics* 8 (1996), S. 153–169
- [Lion 1997a] LION, A.: On the large deformation behaviour of reinforced rubber at different temperatures. In: *Journal of the Mechanics and Physics of Solids* 45 (1997), Nr. 11/12, S. 1805–1834
- [Lion 1997b] LION, A.: A physically based method to present the thermo-mechanical behaviour of elastomers. In: *Acta Mechanica* 123 (1997), S. 1–25

- [Lion 1998] LION, A.: Thixotropic behaviour of rubber under dynamic loading histories: Experiments and theory. In: *Journal of the Mechanics and Physics of Solids* 46 (1998), Nr. 5, S. 895–930
- [Marckmann et al. 2002] MARCKMANN, G., VERRON, E., GORNET, L., CHAGNON, G., CHARRIER, P. & FORT, P.: A theory of network alteration for the Mullins effect. In: *Journal of the Mechanics and Physics of Solids* 50 (2002), S. 2011–2028
- [Marsden & Hughes 1983] MARSDEN, J. E. & HUGHES, T. J. R.: *Mathematical Foundations of Elasticity*. Prentice Hall, 1983
- [Medalia 1970] MEDALIA, A. I.: Morphology of aggregates: VI. Effective volume of aggregates of carbon black from electron microscopy; application to vehicle absorption and to die swell of filled rubber. In: *Journal of Colloid and Interface Science* 32 (1970), Nr. 1, S. 115–131
- [Meinecke & Taftaf 1988] MEINECKE, E. A. & TAFTAF, M. I.: Effect of carbon black on the mechanical properties of elastomers. In: *Rubber Chemistry and Technology* 61 (1988), Nr. 3, S. 534–547
- [Menges 2002] MENGES, G.: *Werkstoffkunde Kunststoffe*. 3. Hanser, 2002
- [Meyer & Ferri 1935] MEYER, K. H. & FERRI, C.: Sur l'élasticité du caoutchouc. In: *Helvetica chimica acta* 18 (1935), S. 570–589
- [Miehe 1995] MIEHE, C.: Discontinuous and continuous damage evolution in Ogden-type large-strain elastic materials. In: *European Journal of Mechanics A / Solids* 14 (1995), Nr. 5, S. 697–720
- [Mooney 1940] MOONEY, M.: A theory of large elastic deformation. In: *Journal of Applied Physics* 11 (1940), S. 582–592
- [Mooney 1951] MOONEY, M.: The viscosity of a concentrated suspension of spherical particles. In: *Journal of Colloid Science* 6 (1951), S. 162–170
- [Mullins 1947] MULLINS, L.: Effect of stretching on the properties of rubber. In: *Journal of Rubber Research* 16 (1947), Nr. 12, S. 275–289
- [Mullins 1959] MULLINS, L.: Determination of degree of crosslinking in natural rubber vulcanizates. Part IV. Stress-strain behavior at large extensions. In: *Journal of Applied Polymer Science* II. (1959), Nr. 6, S. 257–263
- [Mullins 1969] MULLINS, L.: Softening of rubber by deformation. In: *Rubber Chemistry and Technology* 42 (1969), Nr. 1, S. 339–362
- [Mullins & Tobin 1957] MULLINS, L. & TOBIN, N. R.: Theoretical model for the elastic behavior of filler-reinforced vulcanized rubbers. In: *Rubber Chemistry and Technology* 30 (1957), Nr. 2, S. 555–571
- [Mullins & Tobin 1965] MULLINS, L. & TOBIN, N. R.: Stress softening in rubber vulcanizates. Part I. Use of a strain amplification factor to describe the elastic behavior of filler-reinforced vulcanized rubber. In: *Journal of Applied Polymer Science* 9 (1965), S. 2993–3009
- [Obata et al. 1970] OBATA, Y., KAWABATA, S. & KAWAI, H.: Mechanical properties of natural rubber vulcanizates in finite deformation. In: *Journal of Polymer Science. Part A-2* 8 (1970), S. 903–919
- [Ogden 1972a] OGDEN, R. W.: Large deformation isotropic elasticity: On the correlation of theory and experiment for compressible rubberlike solids. In: *Proceedings of the Royal Society of London A* 326 (1972), S. 565–584
- [Ogden 1972b] OGDEN, R. W.: Large Deformation Isotropic Elasticity: On the Correlation of Theory and Experiment for Compressible Rubberlike Solids. In: *Proceedings of the Royal Society of London A* 328 (1972), S. 567–583

- [Ogden 1984] OGDEN, R. W.: *Non-Linear Elastic Deformations*. Ellis Horwood, Chichester and John Wiley, New York, 1984
- [Ogden 2001] OGDEN, R. W.: Stress softening and residual strain in the azimuthal shear of a pseudo-elastic circular cylindrical tube. In: *International Journal of Non-linear Mechanics* 36 (2001), S. 477–487
- [Ogden & Roxburgh 1999] OGDEN, R. W. & ROXBURGH, D. G.: A pseudo-elastic model for the Mullins effect in filled rubber. In: *Proceedings of the Royal Society of London A* 455 (1999), S. 2861–2877
- [Pawelski 1998] PAWELSKI, H.: *Erklärung einiger mechanischer Eigenschaften von Elastomerwerkstoffen mit Methoden der statistischen Physik*, Diss., 1998
- [Pawelski 2001] PAWELSKI, H.: Softening behaviour of elastomeric media after loading in changing directions. In: BESDO, D. (Hrsg.), SCHUSTER, R. H. (Hrsg.) & IHLEMANN, J. (Hrsg.): *Constitutive Models for Rubber II.*, Balkema, 2001, S. 27–34
- [Payne 1962] PAYNE, A. R.: The dynamic properties of carbon black-loaded natural rubber vulcanizates. Part I. In: *Journal of the Applied Polymer Science* 6 (1962), Nr. 19, S. 57–63
- [Payne 1965] PAYNE, A. R.: A note on the conductivity and modulus of carbon black-loaded rubbers. In: *Journal of Applied Polymer Science* 9 (1965), S. 1073–1082
- [Payne & Whittaker 1971] PAYNE, A. R. & WHITTAKER, R. E.: Low strain dynamic properties of filled rubbers. In: *Rubber Chemistry and Technology* 44 (1971), Nr. 2, S. 440–478
- [Pliskin & Tokita 1972] PLISKIN, I. & TOKITA, N.: Bound rubber in elastomers: Analysis of elastomer-filler interaction and its effect on viscosity and modulus of composite systems. In: *Journal of Applied Polymer Science* 16 (1972), S. 473–492
- [Ponte Castañeda 1989] PONTE CASTAÑEDA, P.: The overall constitutive behaviour of nonlinearly elastic composites. In: *Proceedings of the Royal Society of London A* 422 (1989), S. 147–171
- [Porod 1949] POROD, G.: Zusammenhang zwischen mittlerem Endpunktabstand und Kettenlänge bei Fadenmolekülen. In: *Monatshefte für Chemie und verwandte Teile anderer Wissenschaften* 80 (1949), S. 251–255
- [Przybylo & Arruda 1998] PRZYBYLO, P. A. & ARRUDA, E. M.: Experimental investigations and numerical modeling of incompressible elastomers during non-homogeneous deformations. In: *Rubber Chemistry and Technology* 71 (1998), Nr. 4, S. 730–749
- [Reese 2003] REESE, S.: A micromechanically motivated material model for the thermo-viscoelastic material behaviour of rubber-like polymers. In: *International Journal of Plasticity* 19 (2003), S. 909–940
- [Reese & Govindjee 1998a] REESE, S. & GOVINDJEE, S.: Theoretical and numerical aspects in the thermo-viscoelastic material behaviour of rubber-like polymers. In: *Mechanics of Time-Dependent Materials* 1 (1998), S. 357–396
- [Reese & Govindjee 1998b] REESE, S. & GOVINDJEE, S.: A theory of finite viscoelasticity and numerical aspects. In: *International Journal of Solids and Structures* 35 (1998), Nr. 26–27, S. 3455–3482
- [Reuss 1929] REUSS, A.: Berechnung der Fließgrenze von Mischkristallen auf Grund der Plastizitätsbedingung für Einkristalle. In: *Zeitschrift für angewandte Mathematik und Mechanik* 9 (1929), Nr. 1, S. 49–58
- [Rigbi 1982] RIGBI, Z.: Reinforcement of rubber by carbon black. In: *Rubber Chemistry and Technology* 55 (1982), Nr. 4, S. 1180–1220

- [Rivlin 1948a] RIVLIN, R. S.: Large elastic deformations of isotropic materials. I. Fundamental concepts. In: *Philosophical Transactions of the Royal Society of London A* 240 (1948), S. 459–490
- [Rivlin 1948b] RIVLIN, R. S.: Large elastic deformations of isotropic materials. IV. Further developments of the general theory. In: *Philosophical Transactions of the Royal Society of London A* 241 (1948), S. 379–397
- [Roberge et al. 2004] ROBERGE, M., PRUD'HOMME, R. E. & BRISSON, J.: Molecular modelling of the uniaxial deformation of amorphous polyethylene terephthalate. In: *Polymer* 45 (2004), S. 1401–1411
- [Rosen 1993] ROSEN, S. L.: *Fundamental Principles of Polymeric Materials*. 2. Wiley-Interscience, 1993
- [Rouse 1953] ROUSE, P. E.: The theory of the linear viscoelastic properties of dilute solutions of coiling polymers. In: *The Journal of Chemical Physics* 21 (1953), Nr. 7, S. 1272–1280
- [Sadeghipour et al. 2003] SADEGHIPOUR, K., BARAN, G., ZHANG, H. & WU, W.: Modeling of fatigue crack propagation during sliding wear of polymers. In: *Journal of Engineering Materials and Technology* 125 (2003), Nr. 2, S. 97–106
- [Sadron 1946] SADRON, C.: Sur la statistique des chaines moléculaires avec interactions. In: *Journal de Chimie Physique* 43 (1946), S. 145–154
- [Simha 1940] SIMHA, R.: The influence of Brownian movement on the viscosity of solutions. In: *The Journal of Physical Chemistry* 44 (1940), S. 25–34
- [Simha 1949] SIMHA, R.: Effect of concentration on the viscosity of dilute solutions. In: *Journal of Research* 42 (1949), S. 409–418
- [Simo 1987] SIMO, J. C.: On a fully three-dimensional finite-strain viscoelastic damage model: Formulation and computational aspects. In: *Computer Methods in Applied Mechanics and Engineering* 60 (1987), S. 153–173
- [Simo & Ju 1987a] SIMO, J. C. & JU, J. W.: Strain- and stress-based continuum damage models - I. Formulation. In: *International Journal of Solids and Structures* 23 (1987), Nr. 7, S. 821–840
- [Simo & Ju 1987b] SIMO, J. C. & JU, J. W.: Strain- and stress-based continuum damage models - II. Computational aspects. In: *International Journal of Solids and Structures* 23 (1987), Nr. 7, S. 841–869
- [Simo & Taylor 1982] SIMO, J. C. & TAYLOR, R. L.: Penalty function formulations for incompressible nonlinear elastostatics. In: *Computer Methods in Applied Mechanics and Engineering* 35 (1982), Nr. 1, S. 107–118
- [Smallwood 1944] SMALLWOOD, H. M.: Limiting law of the reinforcement of rubber. In: *Journal of Applied Physics* 15 (1944), S. 758–766
- [Smit 1968] SMIT, P. P. A.: Glass transition in carbon black reinforced rubber. In: *Rubber Chemistry and Technology* 41 (1968), Nr. 5, S. 1194–1202
- [Steigmann 2004] STEIGMANN, D. J.: Equilibrium theory for magnetic elastomers and magnetoelastic membranes. In: *International Journal of Non-linear Mechanics* 39 (2004), S. 1193–1216
- [Swanson 1985] SWANSON, S. R.: A constitutive model for high elongation elastic materials. In: *Journal of Engineering Materials and Technology* 107 (1985), S. 110–114
- [Treloar 1943a] TRELOAR, L. R. G.: The elasticity of a network of long-chain molecules I. In: *Transactions of the Faraday Society* 39 (1943), S. 36–41
- [Treloar 1943b] TRELOAR, L. R. G.: The elasticity of a network of long-chain molecules II. In: *Transactions of the Faraday Society* 39 (1943), S. 241–246

- [Treloar 1944] TRELOAR, L. R. G.: Stress-Strain data for vulcanized rubber under various types of deformation. In: *Transactions of the Faraday Society* 40 (1944), S. 59–70
- [Treloar 1946] TRELOAR, L. R. G.: The elasticity of a network of longchain molecules. III. In: *Transactions of the Faraday Society* 42 (1946), S. 83–94
- [Treloar 1954] TRELOAR, L. R. G.: The photoelastic properties of short-chain molecular networks. In: *Transactions of the Faraday Society* 50 (1954), S. 881–896
- [Treloar 1975] TRELOAR, L. R. G.: *The Physics of Rubber Elasticity*. Oxford University Press, 1975
- [Treloar & Riding 1979] TRELOAR, L. R. G. & RIDING, G.: A non-Gaussian theory for rubber in biaxial strain. I. Mechanical properties. In: *Proceedings of the Royal Society of London A* 369 (1979), Nr. 1979, S. 261–280
- [Twizell & Ogden 1983] TWIZELL, E. H. & OGDEN, R. W.: Non-linear optimization of the material constants in Ogden's stress-deformation function for incompressible isotropic elastic materials. In: *Journal of the Australian Mathematical Society Series B* 24 (1983), S. 424–434
- [Valanis & Landel 1967] VALANIS, K. C. & LANDEL, R. F.: The strain-energy function of a hyperelastic material in terms of the extension ratios. In: *Journal of Applied Physics* 38 (1967), Nr. 7, S. 2997–3002
- [Vand 1948] VAND, V.: Viscosity of solutions and suspensions I. Theory. In: *The Journal of Physical and Colloid Chemistry* 52 (1948), S. 277–321
- [Voet & Cook 1968] VOET, A. & COOK, F. R.: Investigation of carbon chains in rubber vulcanizates by means of dynamic electrical conductivity. In: *Rubber Chemistry and Technology* 41 (1968), Nr. 5, S. 1207–1214
- [Voigt 1889] VOIGT, W.: Über die Beziehung zwischen den beiden Elastizitätskonstanten isotroper Körper. In: *Annalen der Physik und Chemie* 38 (1889), S. 573–587
- [Wall 1942] WALL, F. T.: Statistical thermodynamics of rubber. II. In: *Journal of Chemical Physics* 10 (1942), S. 485–488
- [Wang & Guth 1952] WANG, M. C. & GUTH, E.: Statistical theory of networks of non-Gaussian flexible chains. In: *The Journal of Chemical Physics* 20 (1952), Nr. 7, S. 1144–1157
- [Wang 1998] WANG, M. J.: Effect of polymer-filler and filler-filler interactions on dynamic properties of filled vulcanizates. In: *Rubber Chemistry and Technology* 71 (1998), Nr. 3, S. 520–589
- [Wittkop et al. 1994] WITTKOP, M., SOMMER, J. U., KREITMEIER, S. & GÖRITZ, D.: Monte Carlo simulations of a single polymer chain under an external force in two and three dimensions. In: *Physical Review E* 49 (1994), Nr. 6, S. 5472–5476
- [Wriggers 2001] WRIGGERS, P.: *Nichtlineare Finite-Element-Methoden*. Springer, 2001
- [Wu & Van der Giessen 1992] WU, P. D. & VAN DER GIESSEN, E.: On improved 3-d non-Gaussian network models for rubber elasticity. In: *Mechanics Research Communications* 19 (1992), Nr. 5, S. 427–433
- [Wu & Van der Giessen 1993] WU, P. D. & VAN DER GIESSEN, E.: On improved network models for rubber elasticity and their applications to orientation hardening in glassy polymers. In: *Journal of the Mechanics and Physics of Solids* 41 (1993), Nr. 3, S. 427–456
- [Yeoh 1993] YEOH, O. H.: Some forms of the strain energy function for rubber. In: *Rubber Chemistry and Technology* 66 (1993), Nr. 5, S. 754–771
- [Yeoh 1997] YEOH, O. H.: On the Ogden strain-energy function. In: *Rubber Chemistry and Technology* 70 (1997), Nr. 2, S. 175–182

- [Yeoh 2002] YEOH, O. H.: Relation between crack surface displacements and strain energy release rate in thin rubber sheets. In: *Mechanics of Materials* 34 (2002), S. 459–474
- [Yin et al. 2002] YIN, H. M., SUN, L. Z. & CHEN, J. S.: Micromechanics-based hyperelastic constitutive modeling of magnetostrictive particle-filled elastomers. In: *Mechanics of Materials* 34 (2002), S. 505–516
- [Zhang et al. 2002] ZHANG, L., XIA, A., WANG, X., YE, G. & ZHAO, D.: A molecular study on the reinforcement of polymethylene elastomers. In: *European Polymer Journal* 38 (2002), Nr. 10, S. 2063–2068
- [Zhang & Huang 2004] ZHANG, Y. & HUANG, Z. P.: A model for the non-linear viscoelastic behavior of amorphous polymers. In: *Mechanics Research Communications* 31 (2004), S. 195–202
- [Zhao & Ghebremeskel 2001] ZHAO, J. & GHEBREMESKEL, G. H.: A review of some of the factors affecting fracture and fatigue in SBR and BR vulcanizates. In: *Rubber Chemistry and Technology* 74 (2001), Nr. 3, S. 409–427
- [Zienkiewicz & Taylor 2000] ZIENKIEWICZ, O. C. & TAYLOR, R. L.: *The finite element method: The Basis*. Bd. 1. 5. Butterworth-Heinemann, 2000

Mitteilungen aus dem Institut für Mechanik

- Nr. 1 Theodor Lehmann:
Große elasto-plastische Formänderungen (Dezember 1976)
- Nr. 2 Bogdan Raniecki/Klaus Thermann:
Infinitesimal thermoplasticity and kinematics of finite elastic plastic deformations
(Juni 1978)
- Nr. 3 Wolfgang Krings:
Beitrag zur Finiten-Element-Methode bei linearem, viskoelastischem Stoffverhalten
(Januar 1976)
- Nr. 4 Burkhard Lücke:
Theoretische und experimentelle Untersuchung der zyklischen elastoplastischen Blechbiegung bei endlichen Verzerrungen (Januar 1976)
- Nr. 5 Knut Schwarze:
Einfluß von Querschnittsverformungen bei dünnwandigen Stäben mit stetig gekrümmter Profilmittellinie (Februar 1976)
- Nr. 6 Hubert Sommer:
Ein Beitrag zur Theorie des ebenen elastischen Verzerrungszustandes bei endlichen Formänderungen (Januar 1977)
- Nr. 7 Helmut Stumpf/Franz. J. Biehl:
Die Methode der orthogonalen Projektionen und ihre Anwendung zur Berechnung orthotroper Platten (März 1977)
- Nr. 8 Albert Meyers:
Ein Beitrag zum optimalen Entwurf von schnelllaufenden Zentrifugenschalen (April 1977)
- Nr. 9 Berend Fischer:
Zur zyklischen, elastoplastischen Beanspruchung eines dickwandigen Zylinders bei endlichen Verzerrungen (April 1977)
- Nr. 10 Wojciech Pietraszkiewicz:
Introduction to the non-linear theory of shells (Mai 1977)

218 Mitteilungen aus dem Institut für Mechanik

- Nr. 11 Wilfried Ullenboom:
Optimierung von Stäben unter nichtperiodischer dynamischer Belastung (Juni 1977)
- Nr. 12 Jürgen Güldenpfennig:
Anwendung eines Modells der Vielkristallplastizität auf ein Problem gekoppelter elasto-plastischer Wellen (Juli 1977)
- Nr. 13 Pawel Rafalski:
Minimum Principles in Plasticity (März 1978)
- Nr. 14 Peter Hilgers:
Der Einsatz eines Mikrorechners zur hybriden Optimierung und Schwingungsanalyse (Juli 1978)
- Nr. 15 Hans-Albert Lauert:
Optimierung von Stäben unter dynamischer periodischer Beanspruchung bei Beachtung von Spannungsrestriktionen (August 1979)
- Nr. 16 Martin Fritz:
Berechnung der Auflagerkräfte und der Muskelkräfte des Menschen bei ebenen Bewegungen aufgrund von kinematographischen Aufnahmen (Juli 1979)
- Nr. 17 Helmut Stumpf/Franz J. Biehl:
Approximations and error estimates in eigenvalue problems of elastic systems with application to eigenvibrations of orthotropic plates (Dezember 1979)
- Nr. 18 Uwe Kohlberg:
Variational principles and their numerical application to geometrically nonlinear v. Karman plates (Juli 1979)
- Nr. 19 Heinz Antes:
Über Fehler und Möglichkeiten ihrer Abschätzung bei numerischen Berechnungen von Schalentragwerken (Januar 1980)
- Nr. 20 Czeslaw Wozniak:
Large deformations of elastic and non-elastic plates, shells and rods (März 1980)
- Nr. 21 Maria K. Duszek:
Problems of geometrically non-linear theory of plasticity (Juni 1980)
- Nr. 22 Burkhard von Bredow:
Optimierung von Stäben unter stochastischer Erregung (Dezember 1980)
- Nr. 23 Jürgen Preuss:
Optimaler Entwurf von Tragwerken mit Hilfe der Mehrzielmethode (Februar 1981)
- Nr. 24 Ekkehard Goßmann:
Kovarianzanalyse mechanischer Zufallsschwingungen bei Darstellung der mehrfachkorrelierten Erregung durch stochastische Differentialgleichungen (Februar 1981)
- Nr. 25 Dieter Weichert:
Variational formulation and solution of boundary-value problems in the theory of plasticity and application to plate problems (März 1981)
- Nr. 26 Wojciech Pietraszkiewicz:
On consistent approximations in the geometrically non-linear theory of shells (Juni 1981)
- Nr. 27 Georg Zander:
Zur Bestimmung von Verzweigungslasten dünnwandiger Kreiszylinder unter kombinierter Längs- und Torsionslast (September 1981)

- Nr. 28 Pawel Rafalski:
An alternative approach to the elastic-viscoplastic initial boundary value problem (September 1981)
- Nr. 29 Heinrich Oeynhausen:
Verzweigungslasten elastoplastisch deformierter, dickwandiger Kreiszylinder unter Innendruck und Axialkraft (November 1981)
- Nr. 30 Franz J. Biehl:
Zweiseitige Eingrenzung von Feldgrößen beim einseitigen Kontaktproblem (Dezember 1981)
- Nr. 31 Maria K. Duszek:
Foundations of the non-linear plastic shell theory (Juni 1982)
- Nr. 32 Reinhard Piltner:
Spezielle finite Elemente mit Löchern, Ecken und Rissen unter Verwendung von analytischen Teillösungen (Juli 1982)
- Nr. 33 Petrisor Mazilu:
Variationsprinzip der Thermoplastizität I. Wärmeausbreitung und Plastizität (Dezember 1982)
- Nr. 34 Helmut Stumpf:
Unified operator description, nonlinear buckling and post-buckling analysis of thin elastic shells (Dezember 1982)
- Nr. 35 Bernd Kaempf:
Ein Extremal-Variationsprinzip für die instationäre Wärmeleitung mit einer Anwendung auf thermoelastische Probleme unter Verwendung der finiten Elemente (März 1983)
- Nr. 36 Alfred Kraft:
Zum methodischen Entwurf mechanischer Systeme im Hinblick auf optimales Schwingungsverhalten (Juli 1983)
- Nr. 37 Petrisor Mazilu:
Variationsprinzip der Thermoplastizität II. Gekoppelte thermomechanische Prozesse (August 1983)
- Nr. 38 Klaus-Detlef Mickley:
Punktwise Eingrenzung von Feldgrößen in der Elastomechanik und ihre numerische Realisierung mit Fundamental-Splinefunktionen (November 1983)
- Nr. 39 Lutz-Peter Nolte:
Beitrag zur Herleitung und vergleichende Untersuchung geometrisch nichtlinearer Schalentheorien unter Berücksichtigung großer Rotationen (Dezember 1983)
- Nr. 40 Ulrich Blix:
Zur Berechnung der Einschnürung von Zugstäben unter Berücksichtigung thermischer Einflüsse mit Hilfe der Finite-Element-Methode (Dezember 1983)
- Nr. 41 Peter Becker:
Zur Berechnung von Schallfeldern mit Elementmethoden (Februar 1984)
- Nr. 42 Dietmar Bouchard:
Entwicklung und Anwendung eines an die diskrete Fourier-Transformation angepaßten direkten Algorithmus zur Bestimmung der modalen Parameter linearer Schwingungssysteme (Februar 1984)
- Nr. 43 Uwe Zdebel:
Theoretische und experimentelle Untersuchungen zu einem thermo-plastischen Stoffgesetz (Dezember 1984)

220 Mitteilungen aus dem Institut für Mechanik

- Nr. 44 Jan Kubik:
Thermodiffusion flows in a solid with a dominant constituent (April 1985)
- Nr. 45 Horst J. Klepp:
Über die Gleichgewichtslagen und Gleichgewichtsbereiche nichtlinearer autonomer Systeme (Juni 1985)
- Nr. 46 J. Makowsky/L.-P. Nolte/H. Stumpf:
Finite in plane deformations of flexible rods insight into nonlinear shell problems (Juli 1985)
- Nr. 47 Franz Karl Labisch:
Grundlagen einer Analyse mehrdeutiger Lösungen nichtlinearer Randwertprobleme der Elastostatik mit Hilfe von Variationsverfahren (August 1985)
- Nr. 48 Jacek Chroscielewski/Lutz-Peter Nolte:
Strategien zur Lösung nichtlinearer Probleme der Strukturmechanik und ihre modulare Aufbereitung im Konzept MESY 3 (Oktober 1985)
- Nr. 49 Karl-Heinz Bürger:
Gewichtsoptimierung rotationssymmetrischer Platten unter instationärer Erregung (Dezember 1985)
- Nr. 50 Ulrich Schmid:
Zur Berechnung des plastischen Setzens von Schraubenfedern (Februar 1987)
- Nr. 51 Jörg Frischbier:
Theorie der Stoßbelastung orthotroper Platten und ihre experimentelle Überprüfung am Beispiel einer unidirektional verstärkten CFK-Verbundplatte (März 1987)
- Nr. 52 W. Trampczynski:
Strain history effect in cyclic plasticity (Juli 1987)
- Nr. 53 Dieter Weichert:
Zum Problem geometrischer Nichtlinearitäten in der Plastizitätstheorie (Dezember 1987)
- Nr. 54 Heinz Antes/Thomas Meise/Thomas Wiebe:
Wellenausbreitung in akustischen Medien : Randelement-Prozeduren im 2-D Frequenzraum und im 3-D Zeitbereich (Januar 1988)
- Nr. 55 Wojciech Pietraszkiewicz:
Geometrically non-linear theories of thin elastic shells (März 1988)
- Nr. 56 Jerzy Makowski/Helmut Stumpf:
Higher order finite strain theory of rods (April 1988)
- Nr. 57 Andreas Pape:
Zur Beschreibung des transienten und stationären Verfestigungsverhaltens von Stahl mit Hilfe eines nichtlinearen Grenzflächenmodells (Mai 1988)
- Nr. 58 Johannes Groß-Weege:
Zum Einspielverhalten von Flächentragwerken (Juni 1988)
- Nr. 59 Peihua Liu:
Optimierung von Kreisplatten unter dynamischer nicht-rotationssymmetrischer Last (Juli 1988)
- Nr. 60 Reinhard Schmidt:
Die Anwendung von Zustandsbeobachtern zur Schwingungsüberwachung und Schadensfrüherkennung auf mechanische Konstruktionen (August 1988)

- Nr. 61 Martin Pitzer:
Vergleich einiger FE-Formulierungen auf der Basis eines inelastischen Stoffgesetzes
(Juli 1988)
- Nr. 62 Jerzy Makowski/Helmut Stumpf:
Geometric structure of fully nonlinear and linearized Cosserat type shell theory
(Dezember 1988)
- Nr. 63 O. T. Bruhns:
Grosse plastische Formänderungen - Bad Honnef 1988 (Januar 1989)
- Nr. 64 Khanh Chau Le/Helmut Stumpf/Dieter Weichert:
Variational principles of fracture mechanics (Juli 1989)
- Nr. 65 Guido Obermüller:
Ein Beitrag zur Strukturoptimierung unter stochastischen Lasten (Juni 1989)
- Nr. 66 Herbert Diehl:
Ein Materialmodell zur Berechnung von Hochgeschwindigkeitsdeformationen metallischer Werkstoffe unter besonderer Berücksichtigung der Schädigung durch Scherbänder
(Juni 1989)
- Nr. 67 Michael Geis:
Zur Berechnung ebener, elastodynamischer Rißprobleme mit der Randelementmethode
(November 1989)
- Nr. 68 Günter Renker:
Zur Identifikation nichtlinearer strukturmechanischer Systeme (November 1989)
- Nr. 69 Berthold Schieck:
Große elastische Dehnungen in Schalen aus hyperelastischen inkompressiblen Materialien
(November 1989)
- Nr. 70 Frank Szepan:
Ein elastisch-viskoplastisches Stoffgesetz zur Beschreibung großer Formänderungen unter Berücksichtigung der thermomechanischen Kopplung (Dezember 1989)
- Nr. 71 Christian Scholz:
Ein Beitrag zur Gestaltsoptimierung druckbelasteter Rotationsschalen (Dezember 1989)
- Nr. 72 J. Badur/H. Stumpf:
On the influence of E. and F. Cosserat on modern continuum mechanics and field theory
(Dezember 1989)
- Nr. 73 Werner Fornefeld:
Zur Parameteridentifikation und Berechnung von Hochgeschwindigkeitsdeformationen metallischer Werkstoffe anhand eines Kontinuums-Damage-Modells (Januar 1990)
- Nr. 74 J. Saczuk/H. Stumpf:
On statical shakedown theorems for non-linear problems (April 1990)
- Nr. 75 Andreas Feldmüller:
Ein thermoplastisches Stoffgesetz isotrop geschädigter Kontinua (April 1991)
- Nr. 76 Ulfert Rott:
Ein neues Konzept zur Berechnung viskoplastischer Strukturen (April 1991)
- Nr. 77 Thomas Heinrich Pingel:
Beitrag zur Herleitung und numerischen Realisierung eines mathematischen Modells der menschlichen Wirbelsäule (Juli 1991)

222 Mitteilungen aus dem Institut für Mechanik

- Nr. 78 O. T. Bruhns:
Grosse plastische Formänderungen - Bad Honnef 1991 (Dezember 1991)
- Nr. 79 J. Makowski/J. Chrosielewski/H. Stumpf:
Computational Analysis of Shells Undergoing Large Elastic Deformation Part I: Theoretical Foundations
- Nr. 80 J. Chrosielewski/J. Makowski/H. Stumpf:
Computational Analysis of Shells Undergoing Large Elastic Deformation Part II: Finite Element Implementation
- Nr. 81 Rolf H. Frania/Heinz Waller:
Entwicklung und Anwendung spezieller finiter Elemente für Kerbspannungsprobleme im Maschinenbau (Mai 1992)
- Nr. 82 Burkhard Bischoff-Beiermann:
Zur selbstkonsistenten Berechnung von Eigenspannungen in polykristallinem Eis unter Berücksichtigung der Monokristallanisotropie (Juli 1992)
- Nr. 83 Jörg Pohé:
Ein Beitrag zur Stoffgesetzentwicklung für polykristallines Eis (Februar 1993)
- Nr. 84 Uwe Kikillus:
Ein Beitrag zum zyklischen Kriechverhalten von Ck 15 (Mai 1993)
- Nr. 85 Tianmin Guo:
Untersuchung des singulären Rißspitzenfeldes bei stationärem Rißwachstum in verfestigendem Material (Juni 1993)
- Nr. 86 Achim Menne:
Identifikation der dynamischen Eigenschaften von hydrodynamischen Wandlern (Januar 1994)
- Nr. 87 Uwe Folchert:
Identifikation der dynamischen Eigenschaften hydrodynamischer Kupplungen (Januar 1994)
- Nr. 88 Jörg Körber:
Ein verallgemeinertes Finite-Element-Verfahren mit asymptotischer Stabilisierung angewendet auf viskoplastische Materialmodelle (April 1994)
- Nr. 89 Peer Schieße:
Ein Beitrag zur Berechnung des Deformationsverhaltens anisotrop geschädigter Kontinua unter Berücksichtigung der thermoplastischen Kopplung (April 1994)
- Nr. 90 Egbert Schopphoff:
Dreidimensionale mechanische Analyse der menschlichen Wirbelsäule (Juli 1994)
- Nr. 91 Christoph Beerens:
Zur Modellierung nichtlinearer Dämpfungsphänomene in der Strukturmechanik (Juli 1994)
- Nr. 92 Khanh Chau Le/Helmut Stumpf:
Finite elastoplasticity with microstructure (November 1994)
- Nr. 93 O. T. Bruhns:
Große plastische Formänderungen - Bad Honnef 1994 (Dezember 1994)
- Nr. 94 Armin Lenzen:
Untersuchung von dynamischen Systemen mit der Singulärwertzerlegung (Dezember 1994)

- Nr. 95 J. Makowski/H. Stumpf:
Mechanics of irregular shell structures (Dezember 1994)
- Nr. 96 Jacek Chrosielewski/J. Makowski/Helmut Stumpf:
Finite Elements for Irregular Nonlinear Shells (Dezember 1994)
- Nr. 97 Wolfgang Krings/Armin Lenzen/u. a.:
Festschrift zum 60. Geburtstag von Heinz Waller (Februar 1995)
- Nr. 98 Ralf Podleschny:
Untersuchungen zum Instabilitätsverhalten scherbeanspruchter Risse (April 1995)
- Nr. 99 Bernd Westerhoff:
Eine Untersuchung zum geschwindigkeitsabhängigen Verhalten von Stahl (Juli 1995)
- Nr. 100 Marc Mittelbach:
Simulation des Deformations- und Schädigungsverhaltens beim Stoßversuch mit einem Kontinuums-Damage-Modell (Dezember 1995)
- Nr. 101 Ulrich Hoppe:
Über grundlegende Konzepte der nichtlinearen Kontinuumsmechanik und Schalentheorie (März 1996)
- Nr. 102 Marcus Otto:
Erweiterung des Kaustikenverfahrens zur Analyse räumlicher Spannungskonzentrationen (Mai 1996)
- Nr. 103 Horst Lanzerath:
Zur Modalanalyse unter Verwendung der Randelementemethode (Juli 1996)
- Nr. 104 Andreas Wichtmann:
Entwicklung eines thermodynamisch konsistenten Stoffgesetzes zur Beschreibung der Reckalterung (August 1996)
- Nr. 105 Bjarne Fosså:
Ein Beitrag zur Fließflächenmessung bei vorgedehnten Stählen (Oktober 1996)
- Nr. 106 Khanh Cha Le:
Kontinuumsmechanisches Modellieren von Medien mit veränderlicher Mikrostruktur (Dezember 1996)
- Nr. 107 Holger Behrens:
Nichtlineare Modellierung und Identifikation hydrodynamischer Kupplungen mit allgemeinen diskreten Modellansätzen, (Januar 1997)
- Nr. 108 Johannes Moosheimer:
Gesteuerte Schwingungsdämpfung mit elektrorheologischen Fluiden (Juli 1997)
- Nr. 109 Dirk Klaus Anding:
Zur simultanen Bestimmung materialabhängiger Koeffizienten inelastischer Stoffgesetze (Oktober 1997)
- Nr. 110 Stephan Weng:
Ein Evolutionsmodell zur mechanischen Analyse biologischer Strukturen (Dezember 1997)
- Nr. 111 Michael Straßberger:
Aktive Schallreduktion durch digitale Zustandsregelung der Strukturschwingungen mit Hilfe piezo-keramischer Aktoren (Dezember 1997)

224 Mitteilungen aus dem Institut für Mechanik

- Nr. 112 Hans-Jörg Becker:
Simulation des Deformationsverhaltens polykristallinen Eises auf der Basis eines monokristallinen Stoffgesetzes, (Dezember 1997)
- Nr. 113 Thomas Nerzak:
Modellierung und Simulation der Ausbreitung adiabatischer Scherbänder in metallischen Werkstoffen bei Hochgeschwindigkeitsdeformationen (Dezember 1997)
- Nr. 114 O. T. Bruhns:
Große plastische Formänderungen (März 1998)
- Nr. 115 Jan Steinhausen:
Die Beschreibung der Dynamik von Antriebssträngen durch Black-Box-Modelle hydrodynamischer Kupplungen (August 1998)
- Nr. 116 Thomas Pandorf:
Experimentelle und numerische Untersuchungen zur Kerbspitzenbeanspruchung bei schlagbelasteten Biegeproben (August 1998)
- Nr. 117 Claus Oberste-Brandenburg:
Ein Materialmodell zur Beschreibung der Austenit-Martensit-Phasentransformation unter Berücksichtigung der transformationsinduzierten Plastizität (Juni 1999)
- Nr. 118 Michael Märtens:
Regelung mechanischer Strukturen mit Hilfe piezokeramischer Stapelaktoren (Dezember 1999)
- Nr. 119 Dirk Kamarys:
Detektion von Systemveränderungen durch neue Identifikationsverfahren in der experimentellen Modalanalyse (Dezember 1999)
- Nr. 120 Wolfgang Hiese:
Gültigkeitskriterien zur Bestimmung von Scherbruchzähigkeiten (Januar 2000)
- Nr. 121 Peter Jaschke:
Mathematische Modellierung des Betriebsverhaltens hydrodynamischer Kupplungen mit hybriden Modellansätzen (Februar 2000)
- Nr. 122 Stefan Müller:
Zum Einsatz von semi-aktiven Aktoren zur optimalen Schwingungsreduktion in Tragwerken (Februar 2000)
- Nr. 123 Dirk Eichel:
Zur Kondensation strukturdynamischer Aufgaben mit Hilfe von Polynommatrizen (Juni 2000)
- Nr. 124 Andreas Bürgel:
Bruchmechanische Kennwerte beim Wechsel im Versagensverhalten dynamisch scherbeanspruchter Risse (August 2000)
- Nr. 125 Daniela Lürding:
Modellierung großer Deformationen in orthotropen, hyperelastischen Schalenstrukturen (März 2001)
- Nr. 126 Thorsten Quent:
Ein mikromechanisch begründetes Modell zur Beschreibung des duktilen Verhaltens metallischer Werkstoffe bei endlichen Deformationen unter Berücksichtigung von Porenschädigung (Mai 2001)

- Nr. 127 Ndzi C. Bongmba:
Ein finites anisotropes Materialmodell auf der Basis der Hencky-Dehnung und der logarithmischen Rate zur Beschreibung duktiler Schädigung (Mai 2001)
- Nr. 128 Henning Schütte:
Ein finites Modell für spröde Schädigung basierend auf der Ausbreitung von Mikrorissen (August 2001)
- Nr. 129 Henner Vogelsang:
Parameteridentifikation für ein selbstkonsistentes Stoffmodell unter Berücksichtigung von Phasentransformationen (Dezember 2001)
- Nr. 130 Jörn Mosler:
Finite Elemente mit sprungstetigen Abbildungen des Verschiebungsfeldes für numerische Analysen lokalisierter Versagenszustände in Tragwerken (Dezember 2002)
- Nr. 131 Karin Preusch:
Hierarchische Schalenmodelle für nichtlineare Kontinua mit der p-Version der Finite-Element-Methode (Mai 2003)
- Nr. 132 Christoph Müller:
Thermodynamic modeling of polycrystalline shape memory alloys at finite strains (August 2003)
- Nr. 133 Martin Heiderich:
Ein Beitrag zur zerstörungsfreien Schädigungsanalyse (Juni 2004)
- Nr. 134 Raoul Costamagna:
Globale Materialbeziehungen für das geklüftete Gebirge (Juli 2004)
- Nr. 135 Markus Böl:
Numerische Simulation von Polymernetzwerken mit Hilfe der Finite-Elemente-Methode (Januar 2005)

**Mitteilungen aus dem Institut für Mechanik
RUHR-UNIVERSITÄT BOCHUM
Nr. 135**

978-3-935892-10-0